



TITLE:

高分解能X線非弾性散乱法を用いた 低密度化水銀流体の動的構造研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

石川, 大介

CITATION:

石川, 大介. 高分解能X線非弾性散乱法を用いた低密度化水銀流体の動的構造研究. 京都大学, 2008, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2008-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12157>

RIGHT:

博士学位論文

高分解能X線非弾性散乱法を用いた 低密度化水銀流体の動的構造研究

石川 大介

目次

学位論文の内容と構成	1
第1章 序論	5
1.1 まえがき	5
1.2 流体水銀の物性	7
1.3 流体水銀の静的構造研究	15
1.4 これまでの動的構造研究結果と本研究の目的	23
1.5 高分解能X線非弾性散乱法	29
参考文献	37
第2章 SPring-8 における高分解能X線非弾性散乱ビームライン	43
2.1 まえがき	43
2.2 ビームラインの原理	45
2.3 ビームライン主要光学システム	50
2.4 ビームライン制御システム	75
参考文献	83
第3章 高温高压測定技術と流体水銀のX線非弾性散乱測定	87
3.1 まえがき	87
3.2 高温高压技術	87
3.3 X線非弾性散乱用高压容器	88
3.4 単結晶サファイア製試料容器	93
3.5 高温高压実験操作システム	94
3.6 流体水銀の高分解能X線非弾性散乱測定	97
3.7 バックグラウンドの評価	98
3.8 試料の測定	101
参考文献	108
第4章 膨張する流体水銀の動的構造解析	109
4.1 まえがき	109
4.2 理論的アプローチ	109
4.3 データ処理とモデル関数最適化の手続き	110
4.4 シンプルなモデル関数による解析	115

4.5	液体金属領域でのダイナミクスと金属 非金属転移 ($\rho = 13.55 \rightarrow 9.2 \text{ gcm}^{-3}$)	129
4.6	金属-非金属転移領域から超臨界領域におけるダイナミクス ($\rho = 9.0 \rightarrow 4.0 \text{ gcm}^{-3}$)	135
4.7	非金属気体のダイナミクス ($\rho = 3.0 \rightarrow 1.0 \text{ gcm}^{-3}$)	138
4.8	密度依存有効二体ポテンシャル	141
4.9	緩和関数モデルによる解析	146
4.10	流速密度相関による金属 非金属転移と異常分散	161
4.11	まとめ	166
	参考文献	168
第5章	核共鳴非弾性散乱法による ^{201}Hg 核を用いた動的構造研究	171
5.1	まえがき	171
5.2	^{201}Hg 核の共鳴特性および研究意義	172
5.3	^{201}Hg (26keV) の核励起と遷移エネルギーの決定 1	174
5.4	^{201}Hg (26keV) 用高分解能モノクロメーターの設計と製作	176
5.5	^{201}Hg (26keV) の遷移エネルギーの決定 2	180
5.6	^{201}Hg (26.274 keV)用高分解能モノクロメーターの分解能評価	181
5.7	核共鳴非弾性散乱法	181
5.8	^{201}Hg 核を用いた動的構造研究	184
5.9	まとめ	187
	参考文献	188
第6章	総括	191
付 録A	動力学的回折理論	195
	参考文献	202
付 録B	液体のダイナミクスの基本 密度ゆらぎと流速密度	203
付 録C	マクロスコピック (低波数) 領域のダイナミクス 流体力学	211
	参考文献	214
付 録D	メソスコピック領域のダイナミクス 一般化された流体力学	215
	参考文献	220
付 録E	不規則系に用いられる様々な非弾性散乱モデル関数	221
付 録F	エネルギー変換表	227
	参考文献	227
謝辞		229

学位論文の内容と構成

本学位論文は、シンクロトロン放射光を用いた高分解能X線非弾性散乱法により水銀流体の動的構造研究を行ったものである。本論文は研究の導入部分である第1章、著者が建設にたずさわった SPring-8 のビームラインの詳細について述べた第2章と、本研究の成果をまとめた第3、4、5章より構成され、最後に第6章で全体の総括を行う。

第1章 序論

第1章では、多様な振る舞いを示す低密度化金属流体の研究領域の背景について述べる。まず、これまでの実験、理論そして計算機シミュレーションの研究内容を具体的に説明する。次に、シンクロトロン放射光利用で飛躍的に測定精度が高まった構造研究について言及し、局所的に不均質な体積膨張を伴う点や密度ゆらぎが重要な役割を担っている点を強調すると共に、実験結果をもとに流体水銀の描像について説明をおこなう。さらに、流体水銀のダイナミクスつまり局所的な離合集散の様相が流体金属の基礎物性を調べる上で極めて重要であるという研究意義を明らかにする。その際、実験的に最も有効な研究手段となる高分解能X線非弾性散乱についてその原理を述べる。同時にシンクロトロン放射光がもつ測定プローブとしての利点を同等の情報をもたらす実験手法として対照的な中性子線非弾性散乱法と比較しながらその特長について論じる。

第2章 SPring-8 における高分解能X線非弾性散乱ビームライン

第2章では2001年に大型放射光施設 SPring-8 に完成した高分解能X線非弾性散乱ビームラインについて論じる。第1章において、X線(シンクロトロン放射光)が本研究でおこなう高温高圧下のダイナミクス研究にとって必要不可欠な測定プローブであることを述べたが、実際にX線を用いた meV 分光は極く最近になって初めて可能になった。その要因は、X線自身もつエネルギー(～数十 keV)に対して、その測定プローブもつエネルギーの7-8桁という極めて低いエネルギーの授受を区別しなければならないことによる。これは、プローブ自身が数十 meV のエネルギーをもつ中性子線とは明らかに異なり、分光器や測定精度に課せられる条件を極端に厳しいものになっている。しかし、挿入光源からの高輝度放射光を主体とした第三世代の大型放射光施設の登場が状況を一変させ、完全結晶の背面反射配置と mK の温度制御による測定技術を用いることによって、1.5 meV (@ ~20 keV) のエネルギー分解能をもつ高分解能X線非弾性散乱法が実現した。本章では SPring-8

の高分解能 X 線非弾性散乱ビームライン (BL35XU) で採用された分光器の構成とそれによって達成された性能について論じる。

第 3 章 高温高压下における測定技術と流体水銀の X 線非弾性散乱スペクトル

第 3 章では、流体水銀の超臨界状態を実現するための高温高压測定装置と X 線非弾性散乱測定法で得られた流体水銀の X 線非弾性散乱スペクトルについて論じる。第 2 章で述べたように、SPring-8 の高分解の X 線非弾性散乱ビームラインが順調に立ち上がり、予定通りの性能を発揮することができたので、超臨界流体金属のダイナミクス研究をおこなう上で必須の分光器の環境は整った。高温高压技術には、超臨界流体の X 線回折や X 線小角散乱実験で培われてきた実験技術をベースとする。高压力は、He ガスを圧力媒体としたガス圧縮によって達成させる。試料は、単結晶サファイア製の試料容器の中に保持し、試料周りのヒーター環境を整えたあと、内熱型の高压容器ごと加圧することによって 2000 K、2000 bar までの測定条件を可能にする。X 線は Be 製の耐圧窓を通じて容器内部に導入され、試料とのエネルギー授受のあと同様に Be 窓を通じて容器から散乱 X 線が出ていく。窓は耐圧上、設置できる数に制限がある。しかし、窓の数を複数設置し、使用する窓を適切に選択することによって、それを克服して広範な運動量の情報を得ることが可能となる。本章では、高压容器について、Be 窓や電極部における圧力シールに加えて、X 線非弾性散乱用に設計した窓の配置とそれによって測定可能になる散乱角について詳しく説明をおこなう。また、測定で実際に得られた密度毎の高分解能 X 非弾性散乱スペクトルを示す。同時に、He ガスからの散乱によって主に生じるバックグラウンドの割合を示し、液体、気体、超臨界流体について、シグナルがいかなる精度でバックグラウンドから分離されるかを明示する。

第 4 章 膨張する流体水銀の動的構造解析

第 4 章では、第 3 章で示した流体水銀の X 線非弾性散乱スペクトルについて、モデル関数を用いて解析をおこなった。それに関係する理論的枠組み、すなわち、マクロスコピックな領域で成り立つ流体力学理論、さらに原子スケールまで空間尺度を縮め、輸送係数に波数依存性をもたせた一般化流体力学モデルについての説明については、巻末の附録にまとめてある。モデル関数として DHO 関数と Lorentz 関数から成るシンプルなモデル関数を採用する。本章では、大きく次の三領域に分けてダイナミクスの議論をおこなった。1. 常温常圧下の液体金属領域から金属-非金属転移領域 2. 超臨界領域 3. 非金属気体領域。また、この枠組みの中の緩和過程に時間依存性をもたせた記憶関数のモデル (附録参照) についても触れ、粘性、拡散係数等の輸送係数、平衡状態にもどるまでの緩和時間に対する観点からも議論をおこなった。さらに金属-非金属転移における特異性について、流速密度相関関数、密度依存有効二体ポテンシャルの観点からも議論をおこなった。

第5章 核共鳴非弾性散乱法による ^{201}Hg 核を用いた動的構造研究

第5章では、シンクロトロン放射光による原子核励起を利用した meV 領域の動的構造研究手法について論じる。大強度で指向性に優れ、さらにエネルギー可変性、パルス特性、高い偏光性を併せもつ大型放射光光源の登場は原子核励起を利用した物性研究分野でもその研究領域を開花させた。核共鳴非弾性散乱法は、放射光の進歩に伴って発展した極めて新しい動的構造研究手法であり、meV もしくは sub-meV 分光の成功によりフォノンや拡散等の物質内素励起に対応するダイナミクス研究を可能にしている。ここで得られる情報は、前述の高分解能X線非弾性散乱法とは異なり、運動量空間において相補的な情報を与える点や、共鳴核にのみ注目し、原子を選択的に注目できる動的構造研究手法として脚光を浴びている。しかし、現時点で、適用できる核種は共鳴特性の条件から 10 数種程度に限られているのが現状であり、様々な試料への適用が制限されている。本章では、これまで放射光による核励起が報告されておらず、半減期が 1 ns を下回るなど観測の可能性が極めて低いと考えられていた ^{201}Hg 核の 26 KeV 準位をとりあげる。高分解能モノクロメータ、高速検出器、高輝度X線光源を用いて ^{201}Hg の核励起を初めて観測することに成功した。同時に遷移エネルギーの精密な決定と ^{201}Hg 用の高分解能モノクロメータの設計と製作をおこない、最終的に ^{201}Hg 含有サンプルを用いた核共鳴非弾性散乱スペクトルの測定をおこなって、 ^{201}Hg 利用の動的構造研究を実現させた。

第6章 総括

著者は、物質を膨張させるとミクロスコピックに見てどのように振る舞いながら変化していくのかという視点で流体水銀を対象しにてそのダイナミクスの様相を解明しようと試みた。その研究手段として最も有効なX線非弾性散乱法に着目した。研究に先立ち当時 大型放射光施設 SPring-8 に建設段階であった高分解能X線非弾性散乱ビームライン (BL35XU) の立ち上げに参加した。この分光器を用いた新規測定技術をいち早く取り入れ、高い臨界定数をもつ水銀を対象に、膨張 (低密度化) する流体水銀のX線非弾性散乱測定を世界にさがかけておこなった。得られた最も主要な結果は、金属 非金属転移近傍で見られた分散関係の異常 (音速の異常) である。また、一方で臨界密度近傍では、金属 非金属転移近傍で見られるほどの分散関係の異常 (音速の異常) は見受けられず、むしろマクロスコピックなダイナミクスから見積もられる値に近い。これは、金属流体の金属 非金属転移に連動した、これまでに観測されていない特異な物理現象を捉えていると考えられる。これらは、液体を対象としたX線非弾性散乱や中性子非弾性散乱で観測されているいわゆる正の分散 (positive dispersion) とは、その大きさ、メカニズムにおいて一線を画する。この現象は、密度ゆらぎによって引き起こされたものであるが、単なる臨界ゆらぎではなく、金属流体の金属 非金属転移に特有のゆらぎの存在を示している。今後、他の低密度化流体への適用、さらには光源や分光器の技術的進歩等によって、本研究で確認された新しい現象の理解がより深まると考えられる。

附録

本文中では詳細な説明を省かざるを得なかった、光学系設計の基礎となる動力的回折理論や液体ダイナミクス研究の種々のモデル関数、基本式等についてまとめた。

第1章 序論

1.1 まえがき

周囲との相関の極めて低い孤立した原子・分子が、徐々に集合し相関を増しながら、液体もしくは個体に向かって凝縮する際、一体どのような構造をとりながら、またその構造に対応してどのような物性を発現していくのだろうか？(Fig.1.1 概念図参照) この疑問は、物理、化学の両分野にわたって極めて本質的で重要な問題であるといえる。凝縮体をスタート点として逆向きの過程を考えてみると固体にしる液体にしる、原子間距離を拡げていくと究極的には周りの原子との相関の極めて低い希薄な気体となる。ここでは、元の凝縮体の構造や物性から大きく姿を変えることは容易に想像できる。例えば本研究で着目する金属流体は、この膨張過程のいずれかの時点で金属から非金属への転移を起こす。また、見方を変えてみると、この原子間距離を拡げるという概念は、固体圧縮のようないわゆる正の圧力研究とは対照的であるともいえ、広義の負圧研究として捉えることもできる。実験的に個体を大きく体積膨張させる方法は困難であるが、その代わりに、液体の熱膨張という手段を選べば劇的に体積膨張させることが可能となる。したがって、流体システムの中にその解決の糸口を見つけることができる。

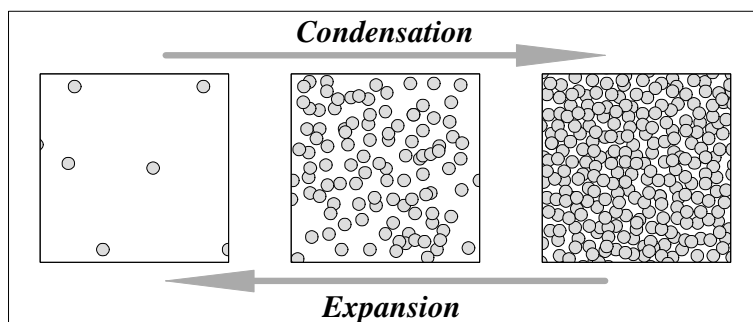


Fig. 1.1 凝縮と膨張の概念図

通常、液体の温度をある圧力下で上げていくと体積膨張 (密度は減少) していくが、気液共存曲線を横切るとき不連続的に体積増大 (密度は減少) し、気体となる。一方、加圧と伴に不連続的な密度のとびは小さくなり、ついにゼロになる。この点は臨界点とよばれ、臨界点以上の領域では液体と気体との区別はできなくなる。つまり、液相から気相への移行には気-液共存曲線を横断し、一次の相転移を経過するルートとは別に、もう1つ Fig.1.2 のように 臨界圧力以上において、温度を上昇させることにより、超臨界領域を經由し、連続的に気体へと体積膨張 (低密度化) させるルートが存在する。ここで、この膨張過程によ

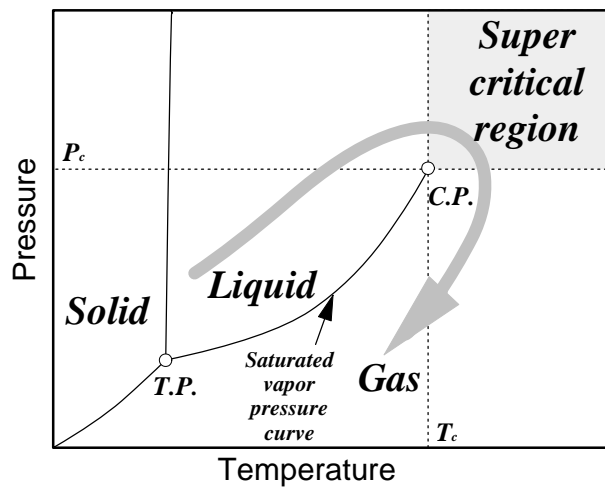


Fig. 1.2 一般的な温度 圧力平面上的相図と気-液臨界点を迂回する連続的な低密度下過程(矢印)
T.P.:三重点、C.P.:気-液臨界点、 T_c :臨界温度、 P_c :臨界圧力

る平均の密度変化は1桁以上に及び、体積では千倍以上の変化に相当することになる。したがって、後者のプロセスをたどった場合、その刻々に現れる構造や物性を密度と詳細に対比させることができ、その物質がもつ本質を密度依存性という形で詳細に調べることが可能となる。このような考え方は、固体・液体から気体に至るまでの過程を連続した一つの繋がりとして認識を新たにすことができる。この場合、当然ながら、固体や融点近傍の液体と比べてはるかに高い自由度をもった構造を扱うことになる。また、この低密度化過程で重要なことは、平均の密度や平均の原子間距離が1桁以上も変化するというだけでなく、そこには空間的、時間的な”密度のゆらぎ”が深く関わっているという点であり、これが物性を大きく支配しているとも考えられる。特に、伝導性流体の場合は、上記の密度ゆらぎと電子物性との関連について、極めて大きな関心が寄せられることは容易に推し量ることができる。ところで、応用上の面からみると、このような液相から気相を連続的につなぐ超臨界もしくは亜臨界状態を用いた技術は、分離・抽出、有機合成、表面洗浄、あるいは微結晶生成など多岐にわたる分野で精力的に研究され、また一部は応用化されていることもあり、重要な研究領域である。これらの分野で用いられているのは、Table 1.1で代表される分子性流体や、希ガス原子であり、密度の如何にかかわらずファン・デア・ワールス力が支配する流体として記述できる。ここで、密度の違いは単に多体相関に反映されるだけである。ところが、金属流体は、強い原子間相互作用のために次節で述べるように分子性流体には現れない特異な振る舞いを示すため、研究者の注目を集めている[1,2]。しかしながら、ミクロスコピックな尺度に立った、流体金属の実験的研究となると、これまでほとんど行われることはなかった。その要因は、Table 1.1(非伝導性流体の臨界定数)、Table 1.2(金属流体の臨界定数)を比較すれば明らかなように、金属流体がもつ高い臨界定数が特殊な高温高压技術を必要とするため、精度の高い実験が容易にできないことによる。最近になり、第三世代のシンクロトロン放射光と実験室ベースで開発された高温高压測定技術(第3章)を組み合わせることにより、極めて精度の高いX線回折実験、小角散乱実験研究(静的構造研究)が可能となっており、現在、京都大学田村グループによってこの分野における研究が精力的に進められている。本研究は、前述の研究結果、実験技術を

Atoms and Molecules	T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c (gcm ⁻³)	Reference
He	5.2014	0.22746	0.06964	[3]
Ne	44.4918	2.6786	0.4819	[4]
N ₂	126.192	3.3958	0.3133	[5]
Ar	150.687	4.863	0.5356	[6]
O ₂	154.5994	5.0564	0.4269	[7]
Xe	289.7326	5.8419	1.1033	[8]
CO ₂	304.128	7.377	0.4676	[9]
H ₂ O	647.096	22.064	0.322	[10]

Table 1.1 代表的な非伝導性流体の臨界定数

Metal	T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c (g cm ⁻³)	Reference
Hg	1751	167.3	5.80	[11]
Se	1888	38.5	1.85	[12]
Cs	1924	9.25	0.38	[13]
Rb	2017	12.45	0.29	[13]
K	2178	14.8	0.18	[14]
Na	2483	24.8	0.30	[15]

Table 1.2 代表的な伝導性(金属)流体の臨界定数

ふまえて、代表的な液体金属である Hg を対象とし、新規実験手法を用いて動的構造の視点から低密度化する流体金属の解明をおこなうものである。

本章では、序論として、以下の順に従って述べる。(1.2) 節では、流体水銀と金属 非金属転移について詳述する。(1.3) 節では、ミクロスコピックな流体水銀の静的構造研究について詳述する。(1.4) 節では、流体水銀についてこれまでおこなわれてきた動的構造研究に触れる。(1.5) 節では、極く最近になってはじめて利用可能になった本研究の実験手法である高分解能X線非弾性散乱法についてその基本原理を述べる。

1.2 流体水銀の物性

1.2.1 金属流体の物理 [1, 2]

金属における気液状態の研究は、この 30 年の間に大きく進んだ。この分野を触発したのは液体金属を超臨界領域まで体積膨張させる際に生じる金属 非金属転移について著されたMott [16, 17] による先駆的論文による。金属 非金属転移の存在は、例えば希ガス流体などの非伝導性流体とは決定的に異なることを示している。不活性気体原子は気相の特性を決定づける二体ポテンシャルが凝縮相においても同じである [18]。これとは対照的に流体金属の場合、液相と気相、それら 2 つの共存相は甚だしく異なる。金属流体で特に注目になるのは、高密度の液体と希薄気体では電子構造が非常に異なる点である。

代表的な液体金属である水銀は臨界点からずっと離れた三重点近傍の電子状態は、他の単純液体金属と同様ほぼ自由電子近似 (Nearly-Free-Electron, NFE) で考えても良いことが、種々の物性測定から分かっている。一方、十分希薄な低密度気体領域では、価電子は空間的に原子の軌道に局在する。三重点近傍では、気液共存曲線上が金属 非金属転移点に当たり、密度も電子構造も相転移に際してがらりと変わる。気相は、非金属状態であり、弱い原子間力を通して大きく分極した原子によって特徴づけられる。単純液体金属の構造は、一般に遮蔽 (スクリーニング) されたイオンより成るとみなされ、自由電子と各イオンとの間には遮蔽された弱い擬ポテンシャルが働くと考えられる。しかしながら、この考え方が成り立つのは臨界点から遠く離れた高密度領域のみである。臨界点に近づくにつれ液体の密度は著しく減少する。一体、液体はどの密度で金属になるのか。密度の低下に伴って起きる金属から非金属の変化は、金属流体の特長を最もよく現す性質である。なぜ、金属 非金属転移が起こるのか、また、周辺の原子との相関はどのようになるのか、どのように構造が変化していくのか？ このことは、金属物性の本質に関わる極めて重要な問題を提起している。

1.2.2 金属流体の体積膨張における金属-非金属転移 [1, 2]

液体水銀に関しては、金属-非金属転移と気体-液体相転移との関連について過去に多くの理論的考察が行われている。1943 年、Landau と Zeldovitch [19] は、水銀は一次の電気伝導相転移と気体-液体相転移点それぞれ分かれて起こり、この場合、2 種類の臨界点が存在することを初めて指摘した。Fig.1.3 に Landau と Zeldovitch による (T-P) 平面上の相図と金属 非金属転移の関係を示す。点線で示す金属 非金属転移は、液体領域、超臨界領域、気体領域の 3 領域で生じる可能性がある。

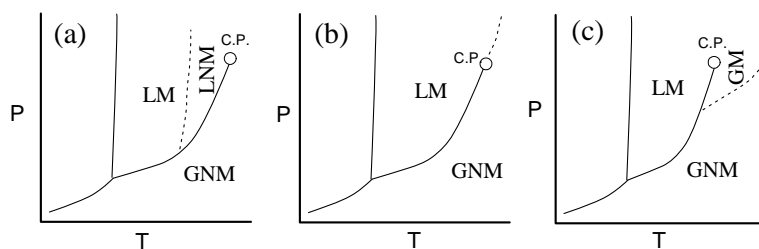


Fig. 1.3 Landau と Zeldovitch [19] による (T-P) 平面上の相図と金属 非金属転移の関係

: L 液体、G 気体、M 金属、NM 非金属、C.P. 臨界点. 破線は一次の金属 非金属転移. (a)液体領域で M-NM 転移 (b)超臨界領域で M-NM 転移 (c)気体領域で M-N M転移

その後、流体水銀の金属 非金属転移に関する統計力学的モデルによる理論的な研究がなされ、水銀の金属 非金属転移が一次相転移であるという結論に達したが、未だに理論 [17, 20, 21] から明確な答えを引き出すには至っていない。一方、実験的には、金属 非金属転移に関する Hg の電気伝導度の密度変化と状態方程式の測定結果 [22-26] は、気液相転移以外に電気伝導度の転移が存在しないことを明瞭に示している。しかし、臨界点近傍では伝導度は大きく減少し、このことは、電子状態が何らかの相転移に関連しているこ

とを示唆している。また、密度と電気伝導度の密接な関係は、密度が金属 非金属転移の主要因であることを示している。

Fig.1.4 に Götzlaff による水銀の T-P 平面上の相図と等密度線を示す [11]。臨界領域 (臨界点: $T_c = 1751$ K, $P_c = 1673$ bar, $\rho_c = 5.8$ g cm $^{-3}$) では高温という条件だけでなく、同時に高圧という条件が必要となる。Fig.1.5 に Hensel による直流電気伝導度 $\sigma(0)$ の密度依存性を表示する。室温近辺の液体水銀の密度は最も高く $\rho = 13.55$ gcm $^{-3}$ で、電気伝導度 σ は 10^4 Ω^{-1} cm $^{-1}$ である。このとき、NFE 理論から電子の平均自由行程は 7 Å であり、これは平均原子間距離よりわずかに大きいに過ぎない。d 電子の効果を擬ポテンシャルの中に含めて、NFE モデルをあてはめると電気伝導度 σ は Ziman 理論の中で十分満足のいく説明ができる [28]。このように、水銀は比較的短い平均自由行程をもつにもかかわらず本質的には NFE 金属である。NFE の特性は光学伝導度 $\sigma(\omega)$ の測定によって確認でき、 $\sigma(\omega)$ は Drude 的なふるまいを示す [29, 30]。Fig.1.6 は気液共存曲線に沿って反射率測定により光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を別々の密度変化を示したもので、 $\sigma(\omega)$ の形の密度の変化は、金属としての特性が徐々に減少していく様子をうまく捉えている。NFE 領域 ($\rho > 11$ g cm $^{-3}$) では、光学伝導度は Drude 的である。11 - 9 gcm $^{-3}$ にかけての間では金属から非金属的なふるまいへと緩やかな変化が起こる。それよりも低密度では $\sigma(\omega)$ 曲線の形は物質がもつ真のエネルギーギャップ特有の形をとる。9 g cm $^{-3}$ 以下の密度の $\sigma(\omega)$ のふるまいの様子は次のいずれかを支持する。一つは、真のエネルギーギャップが開く、もう一つは、占有されたエネルギー領域は存在しているが非常に狭い領域にのみ占有されているの

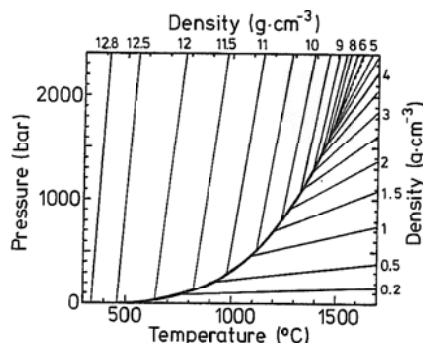


Fig. 1.4 Götzlaff による水銀の T-P 平面上の相図と等密度線 [11]

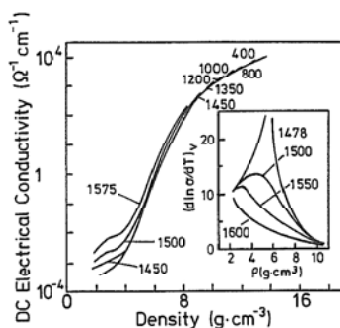


Fig. 1.5 Hensel らによる流体水銀の直流電気伝導度に対する密度依存性 [27]
等温度線表示 (温度の単位 °C) . 挿入図は、直流電気伝導度の定積温度変化率 .

で、光学特性が無視できるほど小さい寄与しか与えないというものである。

さらに、液体水銀の凝縮相における NFE の特性は、Evans と Jortner によるホール係数の測定 [31] により確かめられている。ホール係数 R_H は自由電子の値 $R_{H,fe} = 1/n_e e$ をもつ。ここで、 n_e は価電子の電子数で、水銀では 2 をとる。 $R_H/R_{H,fe}$ を Fig.1.7 に示す。この比は、 $\rho \simeq 11 - 12 \text{ gcm}^{-3}$ において自由電子を示す $R_H/R_{H,fe} = 1$ から次第にずれ始める。液体水銀は $\rho \geq 11 \text{ gcm}^{-3}$ では、本質的に NFE 金属といえる。

Fig.1.8 は、液体水銀 (Hg^{199}) のナイトシフト $\Delta H/H$ の密度依存性についての測定結果である [32]。 $\Delta H/H$ は、密度 9.6 gcm^{-3} 近傍から急激に減少し、約 9 gcm^{-3} でゼロになる。ナイトシフトはフェルミ準位での電子状態密度のうち s 電子の寄与を反映している。つまり電気伝導度で観測された金属 非金属転位領域でフェルミ準位での s 電子状態密度がゼロになることを示している。

直流電気伝導度 $\sigma(0)$ 、光学伝導度 $\sigma(\omega)$ 、ホール係数 R_H 、ナイトシフトの密度依存性を比較すると、密度が約 11 gcm^{-3} 以上では Hg の特性は NFE 理論で記述できるが、それ以下ではむしろ緩やかな金属 非金属転移が $11 - 9 \text{ gcm}^{-3}$ の範囲で起こっている。 9 gcm^{-3}

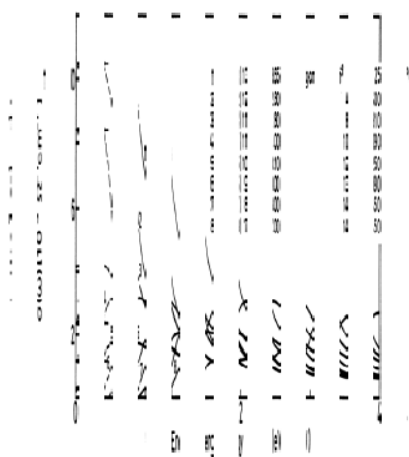


Fig. 1.6 Hefner らによる気液共存曲線にそった体積膨張に伴う流体水銀の光学伝導度 $\sigma(\omega)$ [29]

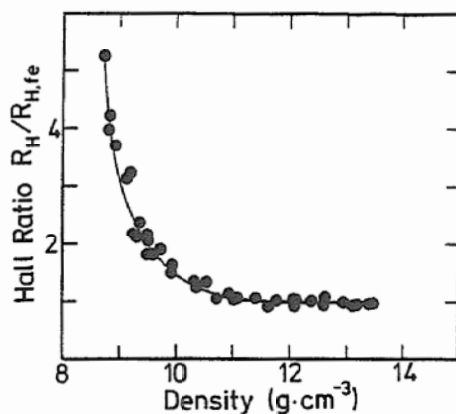


Fig. 1.7 Evans と Jortner によるホール係数の測定 [31]
気液共存曲線に沿った水銀のホール係数 R_H と自由電子における値 $R_{H,fe}$ の比

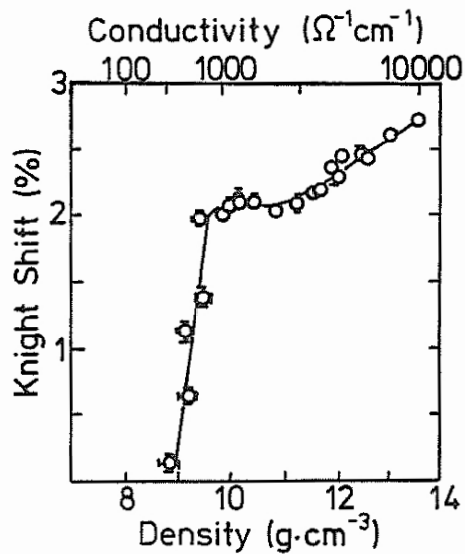


Fig. 1.8 Warren らによる液体水銀 (Hg^{199}) のナイトシフトの密度依存性 [32,33]
上側の横軸は、対応する直流電気伝導度をあらわしている。

以下では Hg は半導体としてふるまう。

この液体水銀の熱膨張に伴う金属 半導体転移は、Hg のような二価金属が、膨張に際して 6s の価電子帯と 6p の伝導帯の重なりがなくなることによって起こる液体の無秩序性を考慮した Bloch-Wilson バンドモデル [34,35] に基づいて理解される (Fig.1.9)。結晶では、真のエネルギーギャップは密度が減少するにつれて現れ、その巾が広がる。

Mott [16] は結晶モデルの一般的な特徴が、液体状態においても適用できると考えた。この場合、Fig.1.10 に示すようにギャップ中において、バンド端が裾をひいて不規則性を反映させることで適用できるとした。したがって電子の状態密度 $N(E)$ は長距離秩序の喪失のためギャップの位置に裾をひくと考えられ、その近傍では電子は局在する。フェルミエネルギー E_F をもつ裾の重なり合った領域は、結晶における真のエネルギーギャップから、擬ギャップすなわち、 E_F における $N(E)$ の極小 へととって代わる [36,37]。擬ギャップは

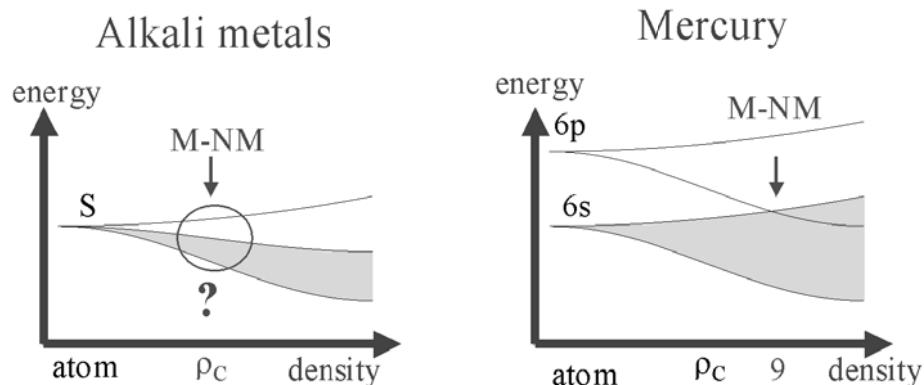


Fig. 1.9 体積膨張に伴う(左)アルカリ金属 と(右)水銀 のバンドモデルの密度依存性
水銀は、二価金属における Wilson バンドモデルのバンド交差転移で説明されるが、理論的な予測では金属 非金属は臨界密度 ρ_c で起るとされるが実際は矢印の 9 gcm^{-3} 近傍で生じる

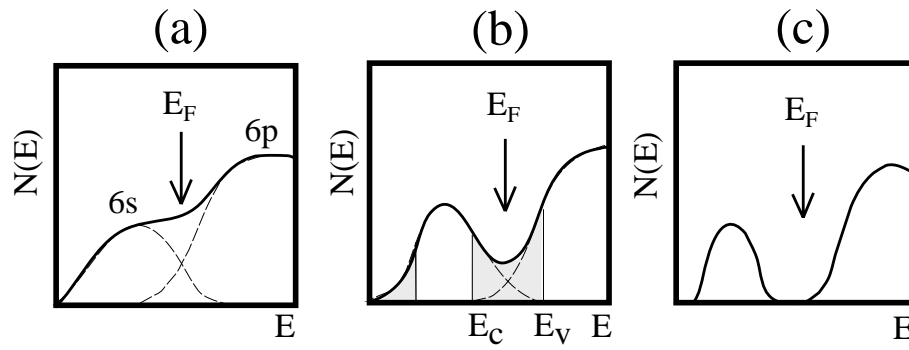


Fig. 1.10 Mott の体積膨張に伴う水銀電子状態密度の密度依存性モデル
 E_F はフェルミエネルギー、 E_C 、 E_V は易動度端を示す．陰影部分は電子の局在領域．

密度に強く依存する。擬ギャップにおける $N(E)$ の値は十分膨張することによって無視できるほど小さくなる。Hg の光学特性は、このエネルギーギャップの開き方を反映したものである。この考え方は、電子の輸送データのふるまいと 9 g cm^{-3} 以下でナイトシフトが急激に減少する [32] ことともよく符合している。

1.2.3 結晶構造を仮定した水銀のバンド計算

Mott [16,38,39] によると、膨張する水銀モデルとして結晶構造を仮定し、格子定数を徐々に増大させながら水銀のバンド計算をおこなうと、フェルミエネルギー E_F 付近のギャップが最終的に開く。Mott のアイデアに従って結晶構造を仮定し、低密度極限まで格子定数を一様に大きくさせるいくつかのバンド構造計算がおこなわれている。

Devillers と Ross [40] は、体心立方構造 (bcc)、面心立方構造 (fcc)、菱面体構造 (rhombohedral) の結晶構造に対して擬ポテンシャル法を用いてバンド計算をおこなった。各構造において、一般的な輸送データと一致し、密度約 8.5 g cm^{-3} においてバンドギャップが生じる結果を得た。Overhof ら [41] は、相対論を考慮した Korriga-Kohn-Rostoker (KKR) 法を用いて fcc、単純立方構造 (sc) について計算をおこない、fcc 構造の水銀は $\rho = 9.3 \text{ g cm}^{-3}$ で半導体的であるが、sc 構造では $\rho = 5.5 \text{ g cm}^{-3}$ まで金属のままであるという結果を得た。また、結晶構造に依存する同様の計算が Fritzson と Berggren [42] によっておこなわれ、 $\rho = 6.5 \text{ g cm}^{-3}$ で fcc 構造、 $\rho = 5.5 \text{ g cm}^{-3}$ で bcc 構造、 $\rho = 4 \text{ g cm}^{-3}$ で sc 構造のギャップが開く結果を得ている。これまでのバンド計算のモデルは格子定数を一様に膨張させることにより低密度化させる方法であった (Fig.1.11 (a))。

しかし、これとは異なる方法でバンド計算がおこなわれている。Mattheis と Warren [43] は、最近接の格子定数を変えず、配位数のみが変化する水銀の膨張モデルを仮定した。これは不均質な膨張を意味する (Fig.1.11 (b))。彼らは、このモデルに従って Augmented-Plane-Wave (APW) 法を用いて fcc, bcc, sc, diamond 構造をもつ、格子定数一定の結晶水銀に対して計算をおこなった。ここで、各構造モデルの配位数はそれぞれ、12、8、6、4 であり、密度の低下に伴って結晶構造を変え、配位数を変化させる。彼らの計算した DOS の 6s の特徴は、密度 9.5 g cm^{-3} までのナイトシフトの挙動と一致する結果を得た。この結果は、三重点近傍において配位数 $N_1 = 10$ を仮定し、密度に比例するように配位数を減少

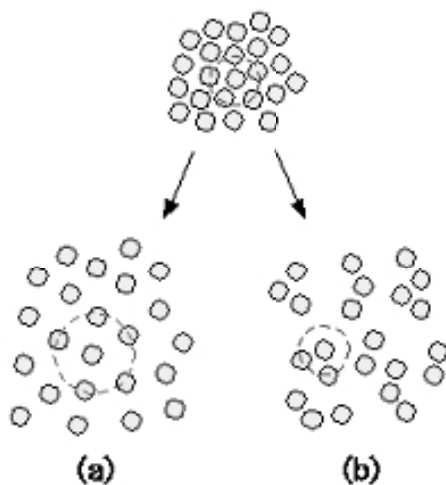


Fig. 1.11 水銀のが膨張するときのミクロスコピックな模式図 (a) 一様膨張 (b) 不均質膨張

させたものである。しかしながら、 $N_1 = 4$ の diamond 結晶モデルは、半金属の DOS を示し、ギャップを完全に開かせるのには格子定数を 1 % 広げる必要があった。

以上、2 つのモデルは、異なるアプローチをとりながらも、低密度化に伴い 6s と 6p のバンドの重なりがとけ、非金属になることだけは定性的に説明できた。

Franz [44] は、 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ でギャップが開くモデルを提案した。このモデルは、平均の配位数が密度とともに一様に減少するが、局所的な配位数は平均値の周りでランダムに分布する構造を考慮に入れている。この計算は、不規則系を再現するために Bethe 格子の一粒粒子 Green 関数法とモンテカルロ法によりランダムな局所環境を生成させ、金属 非金属転移密度が約 9 gcm^{-3} となる結果を得ている。このモデルは、配位数の局所的なゆらぎが水銀の金属 非金属転移において大きな役割を果たしていることを示唆する重要な結果となった。

1.2.4 水銀クラスター研究

これまで述べてきたように、膨張する流体水銀が示す特徴的な構造にとって配位数は非常に重要である。ここでは、平均原子配位数の観点から、サイズ依存水銀クラスターの電子物性の変化についてこれまでにこなわれている研究について簡単にまとめる。

水銀は、バルクにおける多くの研究によって二価金属が示す典型的な金属クラスターとしてふるまうと考えられ、20 数年来、サイズ依存性による水銀クラスターについて実験的・理論的に研究がおこなわれてきている [45]。内殻励起自己イオン化水銀クラスターの質量分析法は、van der Waals 的結合から明確な共有結合への転移が構成原子サイズ $n = 13 - 20$ で起こることを明らかにした [46, 47]。この結果は、プラズモン励起 [48, 49] と凝集エネルギーの結果 [50] によって支持されている。 $n > 20$ については、徐々に s-p 混成する結果が得られている [51]。凝集エネルギーだけでなくイオン化エネルギー [52, 53] も液滴モデルによる金属クラスターサイズを予測できる (Fig.1.12)。

また、Busani ら [55] は、水銀クラスター負イオン Hg_n^- の光電子分光の測定をおこなっ

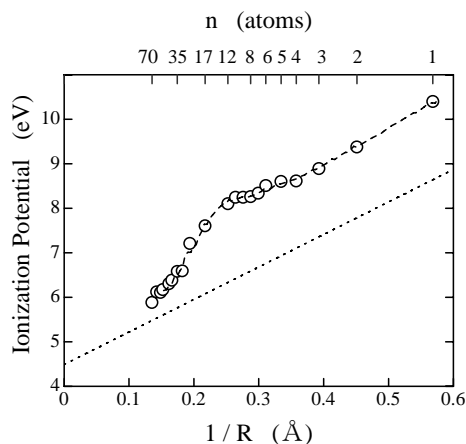


Fig. 1.12 水銀クラスターのイオン化エネルギー

[52, 53] R : クラスタ半径、 n : 構成原子数．点線は金属状態とした場合に予測される値であり、van der Waals 的結合から金属的な凝集状態への移行は構成原子が 13 - 70 の間で起こる．70 以上ではクラスターはほぼバルクと同じ金属的な特性をもつ．

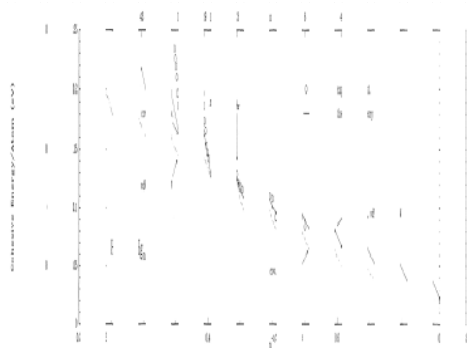


Fig. 1.13 水銀クラスターの凝集エネルギー

一原子あたりの凝集エネルギーをサイズ n 依存性で表示．丸印：実験値 [50]、実線：理論値 [54]、van der Waals 的結合から金属的な凝集状態への移行は $n = 13$ から変化が始まる．

ている (Fig.1.14)。価電子帯 (6p) と伝導帯 (6s) の間のエネルギーギャップがクラスターサイズの増加に伴い狭まり、この s-p バンドのふるまいがクラスター構成原子数 n の関数として示されている。s-p バンドが完全に閉じるクラスターサイズは、 $n \sim 400 \pm 50$ となり、イオン化ポテンシャルの測定結果 ($n = 70 - 100$) [52, 53] よりもかなり大きくなるという結果を得ている。この差は、イオン化ポテンシャルの研究で用いている液滴モデルが不十分であるためだと Busani らは主張している。一方で、非金属から金属への転移は $n \sim 20$ で始まり、クラスターサイズの大きい箇所で実験と理論がよく一致していた s-p ギャップの直線的な変化は $n < 15 \pm 2$ で崩れ始める。これは、そのクラスターサイズで電子特性が大きく変わったことを意味する。この変化の現れる領域は、別の実験的・理論的研究 [45-49, 51] によって示された van der Waals 的から 共有結合性への転移領域と一致している。

いずれにしても、クラスターの構成原子数 $n \simeq 15$ 程度を境に電子物性が切り替わる結果が得られており、金属 非金属転移領域において予測される金属領域と非金属領域の空間的な指標として非常に重要な結果であると考えられる。

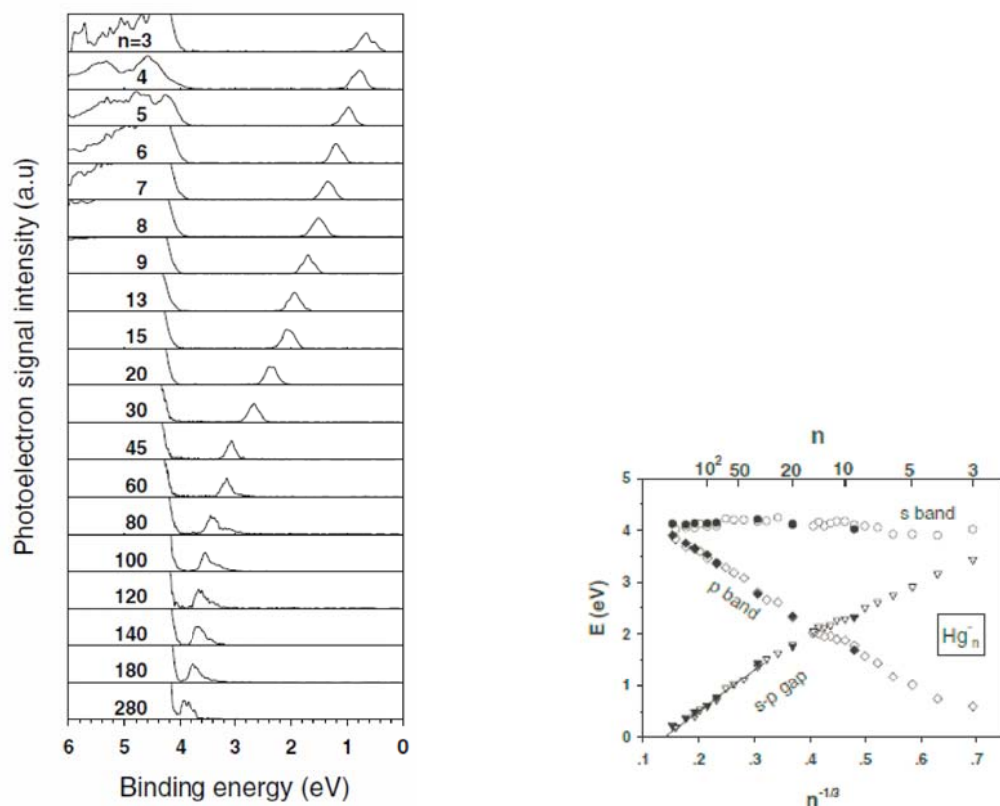


Fig. 1.14 水銀クラスター負イオン Hg_n^- の光電子分光
 [55] 左：価電子帯 (6p) と伝導帯 (6s) の間のエネルギーギャップがクラスターサイズの増加に伴い狭まる。
 右：左図の s-p バンドのふるまいをクラスター構成原子数 n の関数として表示．非金属から金属への転移は $n \sim 20$ で始まる．

1.3 流体水銀の静的構造研究

本節では、シンクロトロン放射光を用いて、これまでに解明されてきた流体水銀の構造研究について簡潔にまとめる。本節の内容は、第 4 章において、本論文の研究目的である動的構造研究と密接に関連づけて議論される。シンクロトロン放射光を用いた静的・動的構造の実験についての要点を Table 1.3 に記す。

Beamline	Structure	Experiments	X-ray source	HP Vessel
BL04B1(BL28B2)	Local structures	Energy dispersive X-ray diffraction	White beam	7 Be windows
BL04B2	Intermediate and long range structures	Small angle X-ray scattering	Monochromatic beam	Diamond windows
BL35XU	High-frequency dynamic structure	High-resolution inelastic X-ray scattering	High-resolution monochromatic beam	Combination of 9 Be windows

Table 1.3 シンクロトロン放射光 (SPring-8) を利用した流体金属の微視的構造研究

1.3.1 X線回折実験による流体水銀の短距離構造

水銀流体の局所的な静的構造を調べるための研究が SPring-8 の BL04B1(BL28B2) を用い、エネルギー分散型のX線回折測定によりおこなわれた。エネルギー分散型のX線回折測定では、入射X線として偏向電磁石からの白色X線を用い、Fig.1.15 に図示する容器中央に設置されたサファイア製試料容器中の水銀試料に照射される。入射側とは反対に散乱側には 7 つの窓が設けてあり、試料によって散乱されたX線はこの窓を通過して純粋ゲルマニウム半導体検出器によって検出され、エネルギー波高解析がおこなわれる。ここで、耐圧窓として金属 Be が使用されており、圧力媒体として He が利用される。

エネルギー分散法によって得られたX線スペクトルは、データ解析により、各散乱角から得られた干渉関数 $S(Q)$ を合成して Fig.1.16 (左) の $S(Q)$ を得る。また、 $S(Q)$ をフーリエ変換^{a)} して得られた二体分布関数 $g(r)$ が Fig.1.16 (右) である。図の通り、X線回折実験により [56, 57]、液体から超臨界領域を経て気体に至る広い密度領域において、完成度の高い静的構造因子 $S(Q)$ と二体分布関数 $g(r)$ が求まっている [58]。

298 K、9.8 bar における $g(r)$ のデータは次のようないくつかの特徴をもつ。第一極小は、4 - 5 Åの間で不変、第二極大は小さくなる。温度圧力の増加、すなわち低密度化と共に $g(r)$ の振動が r 大において小さくなる。第一極大の巾は広がるが、位置は変わらない。しかも第一極大の非対称性は、金属-非金属転移まで維持される。一方で、金属-非金属転移で観測される 6 Åあたりの第二極大は著しく減衰する。

流体水銀の構造変化であるが、不規則システムの配位数として次の 2 種類の方法を定義して配位数についての議論が行われた。

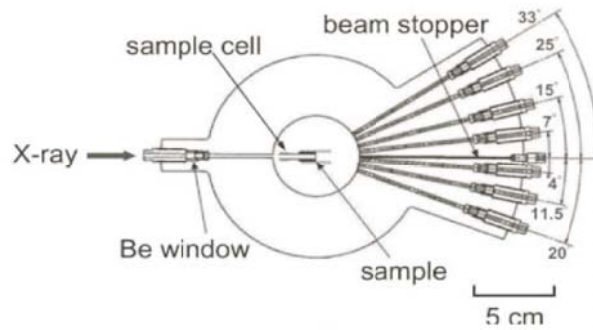


Fig. 1.15 流体水銀のX線回折実験に使用された高压容器

入射光に白色光を用いたエネルギー分散法により測定され、エネルギー波高解析により、各散乱角からのスペクトルが求められる。

a)

$$S(Q) = 1 + n \int d\mathbf{r} [g(r) - 1] \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) = 1 + 4\pi n \int_0^\infty dr r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr}$$

二体分布関数 $g(r)$ はフーリエ変換により得られる。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 n_0} \int_0^\infty dQ 4\pi Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr}$$

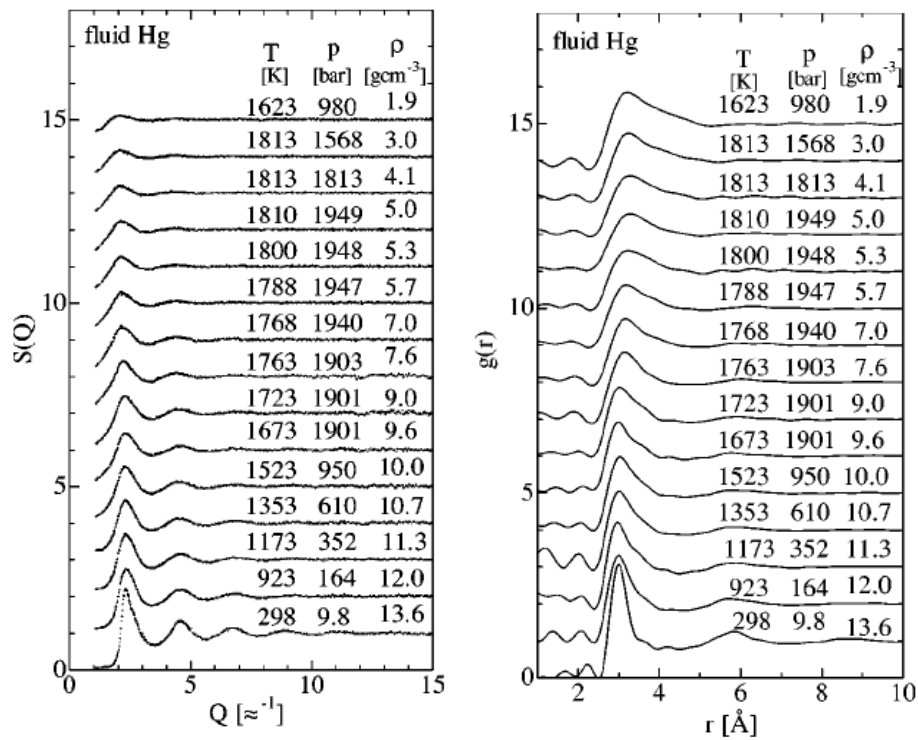


Fig. 1.16 シンクロトロン放射光を用いたX線回折実験により求められた流体水銀の静的構造因子 $S(Q)$ と二体分布関数 $g(r)$ [58]

A. $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ を $g(r)$ のピーク位置 (r_1) まで積分し、2 倍する .

B. $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ を $g(r)$ の第一最小位置 (r_{min}) まで積分する .

$g(r)$ を解析することによって得られた配位数 N_A, N_B と $g(r)$ の第一ピーク位置 r_1 を密度に対してプロットしたものを Fig.1.17 に示す。 N_A と N_B の違いは、 N_A は最近接原子分布の中でもより近接位置にある原子の配位数を表し、 N_B はできるだけ広く原子を数えたことに相当する。 N_B は、液体から気体まで広い密度範囲にわたり、大きくしかも原点に向かって直線的に減少している。この変化から、水銀が膨張するとき、原子間距離が増大するのではなく、配位数が減少することが分かる。しかし、近い方の N_A は、金属領域においてほとんど直線的に減少するが、金属 非金属転移の始まる 9 gcm^{-3} あたりに近づくと直線からはずれ、ほぼ一定値をとるようになる。さらに、臨界密度を越えて気体領域に入ると、再び減少し始める。この N_A の変化は r_1 の密度変化とよく符合しており、最近接原子分布の中でもより近接位置にある原子数の減少が、金属 非金属転移に大きく関わっていることが分かる。

Fig.1.18は、 $g(r)$ の第一極大の非対称性に着目して 2 つの Gauss 関数の重ね合わせでフィットしたものである。金属 非金属転移の始まる 9 gcm^{-3} まで、近接位置にある原子の数が選択的に減少し、遠い方(陰影部)の原子数は変わらない。また、詳細に調べた結果、Gauss 関数の半値幅が 9 gcm^{-3} 付近から増大することが分かった [58]。このことは、金属

非金属転移に伴って配位数のゆらぎが存在することを意味する。Kaplow ら [59] は、常温の液体水銀の局所構造が菱面体晶 α -Hg 構造 (Fig.1.19) と強く関係していることを指摘している。この結晶構造は、歪んで配位しており、6 つの原子が中心原子に対して 3.5 \AA の

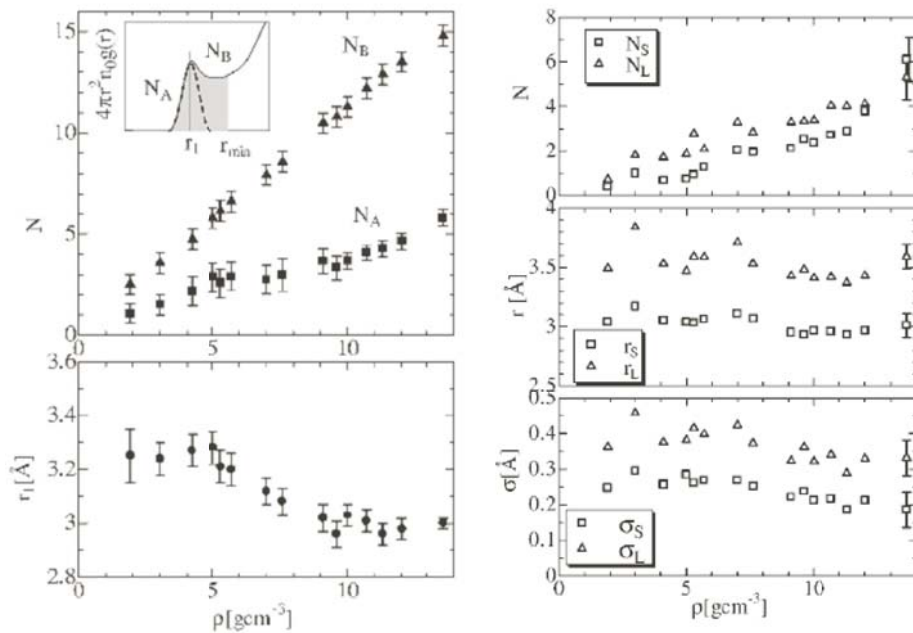


Fig. 1.17 密度に対する(左) 低密度化流体水銀の配位数 N_A, N_B (定義は挿入図) と最近接原子間距離 r_1 、(右) 近い方(S)、遠い方(L)の平均配位数 N_S, N_L 、ピーク位置 r_S, r_L 、平均二乗変位、 σ_S, σ_L [58]

距離で六角形状に配位し、その他の 6 つの原子が 3 つずつ 3.0 Å の距離で上下平面上に配位する。Fig.1.16 に示した $g(r)$ 第一極大の非対称性は、3.0 Å と 3.5 Å を中心とする 2 つの Gauss ピークでよく再現され、それらの配位数はそれぞれ 6 と 5 である。これらの結果は、Kaplow ら [59] の報告した結果と一致しており、融点近傍における液体の局所構造は、融点以下の結晶構造と相関をもつと考え得る。

Fig.1.18 より、13.6 gcm⁻³ と 9.1 gcm⁻³ を比較すると、3.0 Å で配位した原子数が密度に伴い急激に小さくなるのが分かる。しかし、3.5 Å で配位する遠い方の原子位置での配位数の変化はわずかである。以上のことは、水銀が膨張する際の第一段階として原子が無秩序に離れているわけではなく、最近接原子の中でより近い方の原子から抜けていくことを示している。この結果は、3.0 Å に配位する原子が金属-非金属転移と密接に結び付いて

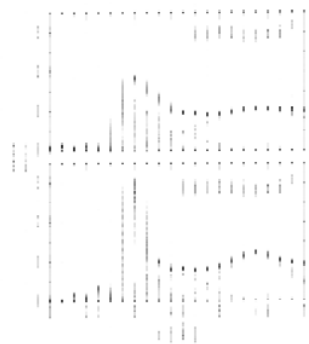


Fig. 1.18 二体分布関数 $g(r)$ の Gauss 関数フィット

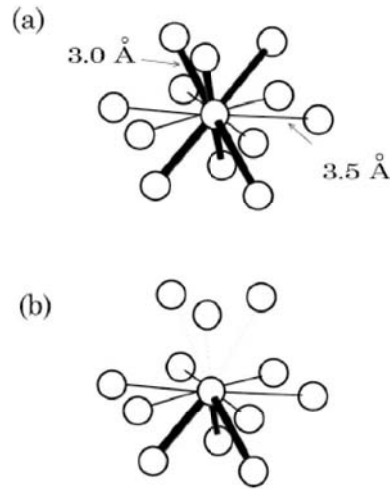


Fig. 1.19 (a) α -Hg の結晶構造 (菱面体晶) と (b) 体積膨張の第一段階における局所構造のイメージ

いることを示唆する極めて重要な結果となっている。

1.3.2 X線小角散乱による流体水銀の中・長距離構造

X線小角散乱は、中・長距離の静的構造研究を目的として著者らによっておこなわれた [60–62]。はじめに、密度ゆらぎの簡単な説明をおこなう。散乱強度は、 C を実験上のセットアップ依存パラメータ、 N は粒子数、 $f(Q)$ は原子散乱因子、 $S(Q)$ は静的構造因子として $I(Q) = CN|f(Q)|^2 S(Q)$ であらわされる。次に粒子数のゆらぎについて説明すると、系の微小体積 V 中にある粒子数を N としたとき、この微小体積 V 内の粒子数のゆらぎは、 $\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle(N - \langle N \rangle)^2\rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ また、密度ゆらぎは、 $\langle N \rangle$ で規格化された $\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N \rangle} = \frac{1}{z^2} \frac{I(0)}{N}$ となり、X線散乱強度と関係づけられる。また、密度ゆらぎの長波長

極限 ($Q \rightarrow 0$) の統計平均 $S(0)$ は、等温圧縮率 χ_T を用いて $\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N \rangle} = nk_B \chi_T T$ のように与えられる。ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 n は数密度である。結局、密度ゆらぎ $S(0)$ は、粒子数 N の平均 $\langle N \rangle$ と平均数密度 n 、と等温圧縮率 χ_T を用いて $S(0) = \frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N \rangle}$ もしくは $S(0) = n\chi_T k_B T$ のようにあらわされる。

X線小角散乱測定用高圧容器には Fig.1.20 のように耐圧及びX線透過窓として人工ダイヤモンド (入射側: $\phi 3 \times t 2$ mm、出射側: $\phi 6 \times t 2.5$ mm) が使用され、耐圧窓に単結晶材料を用いていることによって窓材からの小角散乱を完全に除去することができる。利用したビームラインは SPring-8 の BL04B2 である。光源である偏向電磁石からの白色X線は、Bragg 角 3° に固定された Si(111) 反射による結晶モノクロメーターによって 37.8 keV の高エネルギー単色X線が取り出される。このビームは、スリットで $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ に切り出され入射X線として用いられる。小角散乱スペクトルは、カメラ距離 約 3 m に設置されたイメージングプレートで測定され、高圧容器とイメージングプレート間は空気散乱を防ぐため真空パスが設置されている。測定可能な散乱ベクトルの絶対値 Q は

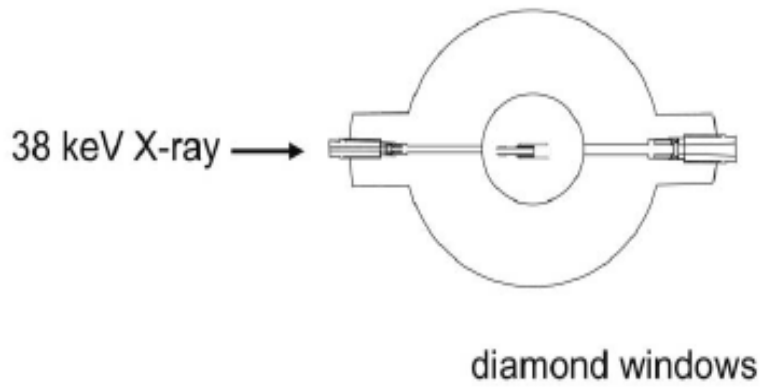


Fig. 1.20 流体水銀のX線小角散乱実験に使用された高圧容器断面図

耐圧及びX線透過窓として、人工ダイヤモンド(入射側： $\phi 3 \text{ mm} \times t 2 \text{ mm}$ 、出射側： $\phi 6 \text{ mm} \times t 2.5 \text{ mm}$)が使用され、窓材からの小角散乱が抑えられる。

$0.04 - 0.4 \text{ \AA}$ (Q_{max} の限定要因は、出射窓であるダイヤモンドの大きさによる)。Fig.1.21に、一例として、1750 bar の一定圧力下で温度を変化させることにより密度変化させた流体水銀のX線小角散乱スペクトルを示す。臨界密度 5.8 gcm^{-3} 付近で臨界散乱が生じていることが分かる。

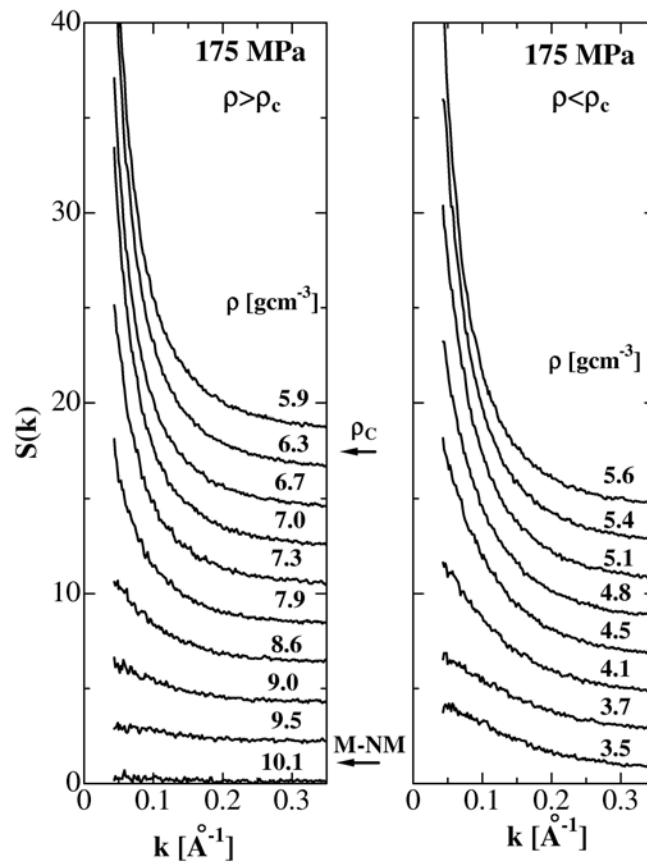


Fig. 1.21 175 MPa における流体水銀のX線小角散乱スペクトル

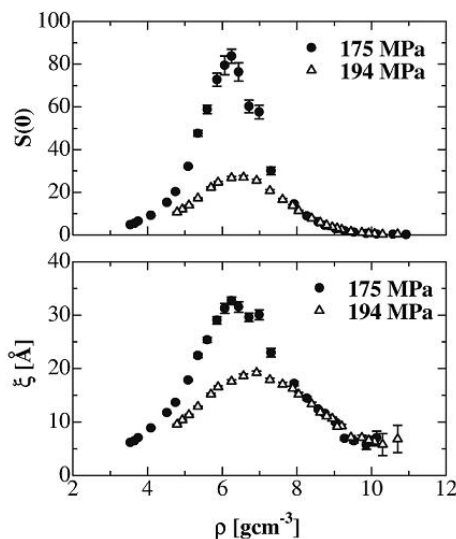


Fig. 1.22 密度ゆらぎ $S(0)$ とゆらぎの相関長 ξ の密度依存性 (194 MPa (Δ) 175 MPa (\bullet) の圧力下で測定された結果)

得られた小角散乱スペクトルから、Ornstein-Zernike 式^{b)} (1.1) を用いて $S(0)$ と ξ を求めることができる。

$$S(Q) = \frac{S(0)}{1 + \xi^2 Q^2} \quad (1.1)$$

ここで、 $S(Q)$ は散乱ベクトル $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 、(2θ は散乱角、 λ はX線波長)における散乱強度に比例。 ξ は Ornstein-Zernike の相関長をあらわす。

(1.1) 式の逆数をとると

$$\frac{1}{S(Q)} = \frac{1}{S(0)} + \frac{\xi^2}{S(0)} Q^2 \quad (1.2)$$

となり、X線小角散乱実験では、 Q^2 に対し、強度の逆数をとるいわゆる Ornstein-Zernike plot を行うことによって、その切片により、 $S(0)$ が、傾きにより ξ が求まる。Ornstein-Zernike の密度ゆらぎの式を用いた解析により、密度ゆらぎの大きさ $S(0)$ とゆらぎの相関長 ξ を求めることができる。Fig.1.22 は、臨界点から遠い 1940 bar、臨界点に近い 1750 bar における $S(0)$ と ξ を、それぞれ密度に対してプロットしたものである。 $S(0)$ は、臨界密度付近にピークがあり、ほぼ対称的な形をしているが、 ξ は半値幅が大きく液体側に裾をひいている。水や二酸化炭素のような流体では、臨界点に近づくに従って $S(0)$ も ξ も大きくなり、共に臨界密度付近で極大を示すが、その形は完全に対称的である。このことが水銀の場合と大きく違っている。また、流体水銀では 9 gcm^{-3} 付近において $S(0)$ が小さいにもかかわらず ξ に 10 \AA 程度の値が残っているのが大きな特徴である。このこと

^{b)} 相関距離と Ornstein-Zernike 式
Ornstein-Zernike の時間依存しない 二体相関関数は、

$$G(r) \equiv g(r) - 1 \propto \frac{\exp(-r/\xi)}{r}$$

とあらわされる。ここで、 ξ^{-1} は指数関数的な相関減衰の大きさをあらわし、 ξ は、二体相関距離をあらわす。(1.1) 式はこの式のフーリエ変換である。

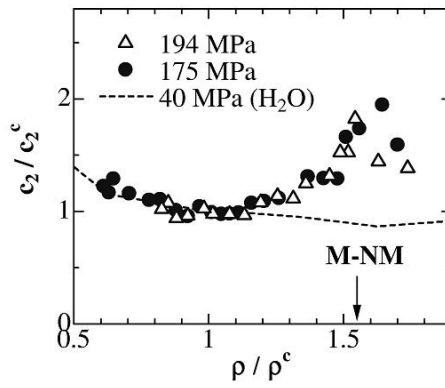


Fig. 1.23 直接相関関数の 2 次のモ-メント c_2 の密度依存性

ここで、 $c_2 = -\xi^2/(\rho S(0))$ は臨界密度の値 c_2^c で規格化され、密度は臨界密度 (ρ_c) で規格化された換算密度 ρ/ρ_c で表示されている。

は、金属 非金属転移領域において、臨界密度とは異なるあたらしいタイプのゆらぎ、中距離スケールの弱いゆらぎが存在することを示唆する。

Fig.1.23 は、直接相関関数のフーリエ変換を Q のべきで展開したときの二次の係数 c_2 が密度 ρ を用いて $-\xi^2/(\rho S(0))$ と表される^{c)} ことに着目し、Fig.1.22 から計算して求められたものである。ここで、 $c_2 = -\xi^2/(\rho S(0))$ は臨界密度の値 c_2^c で規格化され、密度は換算密度 ρ/ρ_c (ρ_c : 臨界密度) で規格化して表示されている。Fig.1.22 の 2 つの圧力下での $S(0)$ と ξ は形も大きさも大きく異なっている。にもかかわらず、Fig.1.23 の c_2 の振舞いは、臨界点から遠い場合と近い場合できわめてよく一致している。さらに、臨界密度 5.8 gcm^{-3} 付近では何も起らず、金属 非金属転移の起きる 9 gcm^{-3} 付近で極大が見られる。流体アルゴンの場合には、Ornstein-Zernike プロットの傾き $\xi^2/S(0)$ は、臨界点に近づいてもほとんど変わらないことが知られている。これらのことは、直接相関関数が超臨界領域においても、短距離にしか及ばないことをよく表している。流体水銀の場合、水銀原子が閉殻電子配置をしているため、低密度領域で希ガスのように考えられてきた。水銀の臨界密度ゆらぎが、気体と非金属液体の間のゆらぎにあると考えると、臨界領域における流体アルゴンのように c_2 がスムーズな変化をしても不思議ではない。Fig.1.23 は超臨界

^{c)} 全相関関数と直接相関関数について簡単な説明をおこなう。

$$G(r) = g(r) - 1 = C(r) + \rho \int d\mathbf{r}' C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [g(r') - 1]$$

$G(r)$: 全相関関数、 $C(r)$: 直接相関関数、右辺第 2 項 : \mathbf{r}' を介する間接相関、 ρ : 局所密度、 $g(r)$: 二体分布関数。Ornstein-Zernike の理論では、 $C(r)$ は $G(r)$ と比較して短距離にしか及ばないという特徴をもつ。逆空間表示は、

$$S(Q) = 1 + \rho G(Q) = [1 - \rho \hat{C}(Q)]^{-1}$$

ここで、 $\hat{C}(Q) = \hat{C}(0) + C_2 Q^2 + \dots$ のように級数展開できると仮定し、 r の二次の項までで打ち切ると、

$$S(Q) \approx \frac{1}{1 - \rho C(0) - \rho C_2 Q^2} = \frac{1}{1/S(0) - \rho C_2 Q^2}$$

したがって、

$$R^2 = -\rho C_2 = \xi^2/S(0)$$

と表される。ここで、 R は短距離相関長である。

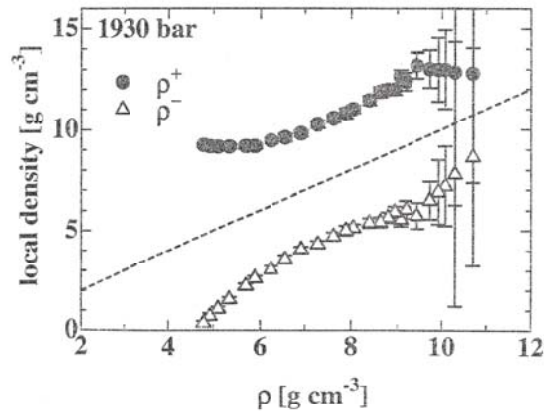


Fig. 1.24 水銀の局所密度の上限と下限 [63] (点線は、平均密度で、 ρ^+ は上限密度、 ρ^- は下限密度)

水の結果と合せて表示されたものである。注目すべきことは、超臨界水では、 c_2 の変化が密度の増大とともに穏やかに減少するのに対して、流体水銀では密度の増大に伴い、 c_2 が一定値よりずれ、 9 g cm^{-3} 付近で極大を示すことである。このことは、金属 非金属転移において直接相関関数が低密度領域のものと大きく違っている、すなわち相互作用が長距離に亘っていることを示唆している。このような、 c_2 における異常な振舞いは、このゆらぎが金属 非金属転移の本質にかかわるゆらぎであることを示している。

小角散乱実験の局所密度解析 [63] によって、 ρ : 平均密度、 N : 一辺を密度ゆらぎの相関長 ξ とする立方体 ξ^3 中における平均原子数、 ΔN : 平均原子数 N からのずれとして、 $\rho(N + \Delta N)/N$ と $\rho(N - \Delta N)/N$ で定義される局所密度の上限 (ρ^+) と下限 (ρ^-) が見積られた (Fig.1.24)。それによると、金属 非金属転移の起こる $\rho = 9 \text{ g cm}^{-3}$ 近傍で ρ^+ と ρ^- の差が最も大きくなることが示されている。平均密度 $\rho = 9 \text{ g cm}^{-3}$ では、金属的領域が常温の液体水銀の密度と同程度の $\rho^+ \simeq 13 \text{ g cm}^{-3}$ 、非金属的領域が $\rho^- \simeq 6 \text{ g cm}^{-3}$ と見積もられている。このことは、金属 非金属転移において、長距離ではなく局所的な密度ゆらぎが関与していることを示唆する。

1.4 これまでの動的構造研究結果と本研究の目的

本節では、これまでにおこなわれてきた流体水銀の動的構造研究について言及し、その後、研究目的について述べる。

流体水銀の金属-非金属転移のメカニズムを明らかにするためには、静的構造と共に動的構造の研究も極めて重要である。ところが、動的構造の研究はほとんどおこなわれていないのが現状である。

1.4.1 第一原理分子動力学シミュレーション

最近、Kresse と Hafner [64] は、第一原理分子動力学シミュレーションをおこなって流体水銀の構造および電子特性の密度変化について理論研究をおこなった。彼らは、6s と 6p の間の一粒子ギャップが 8.8 gcm^{-3} の密度で開くことを示し、それと伴に不規則性によって誘起される局在化と多体相関はそれほど重要でないことを示した。また、液体水銀の 9 gcm^{-3} における金属 非金属転移を局所構造に関する実験結果 [65] をうまく説明することに成功している。Fig.1.25 に、彼らの第一原理計算によって得られた電子の状態密度を示す。約 9 gcm^{-3} でフェルミレベルでの状態密度が消失する様子が分かる。

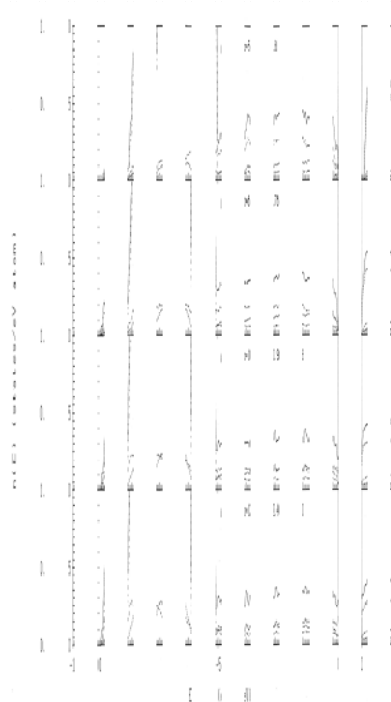


Fig. 1.25 Kresse と Hafner による第一原理分子動力学シミュレーション [64]
水銀の電子状態密度 $n(E)$ 、実線：全状態密度、点線：p 状態、破線：s 状態、一点鎖線：d 状態

1.4.2 大規模分子動力学シミュレーション

宗尻ら [66] は、X 線回折実験データ [65] から密度に依存する有効二体ポテンシャル $\phi(r)$ を導き出し (Fig.1.26)、大規模分子動力学シミュレーションによって流体水銀の動的構造因子と中間相関関数を得た (Fig.1.27)。Fig.1.28 は (a) $\omega - Q$ 分散関係と (b) 分散関係の極低波数領域について示されたものである。三つの温度と圧力条件; (1273 K , 10.98 gcm^{-3})、(1678 K , 9.25 gcm^{-3})、(1803 K , 6.8 gcm^{-3}) での結果が示されている。低波数の分散関係から見積もられた音速が、超音波実験 [67] から見積もられた値と非常に良く一致するという結果が得られている。

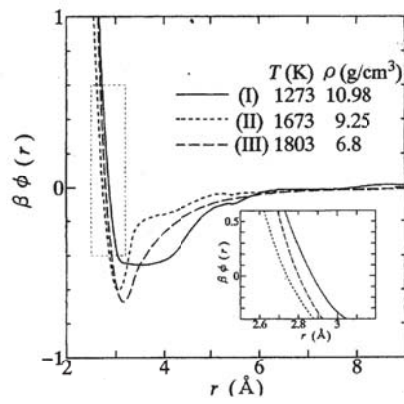


Fig. 1.26 X線回折実験結果 [65] より導出された有効ペアポテンシャル [66]

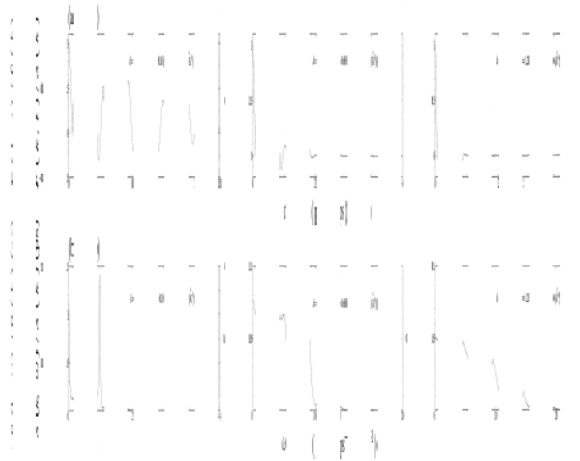


Fig. 1.27 宗尻ら [66] による液体水銀 (1273 K, 10.98 gcm⁻³) の大規模分子動力学シミュレーション
(a) : 規格化され中間相関関数 $F(k, t)/S(k)$ と (b) : 動的構造因子 $S(k, \omega)/S(k)$

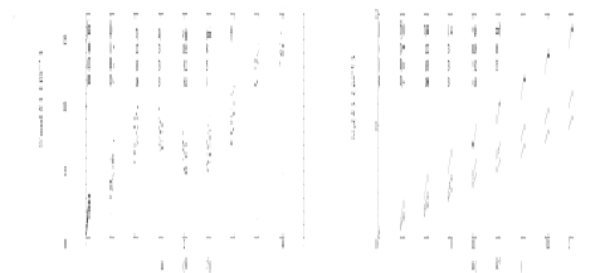


Fig. 1.28 宗尻らによる [66] 大規模分子動力学シミュレーションによって得られた流体水銀の $(\omega - k)$ の分散関係 (a) とその低波数領域 (b) .

1.4.3 超音波吸収実験

最近、岡田らや河野と八尾は、超音波吸収実験により、音速の密度依存性や超音波減衰係数について広範な密度に亘った測定をおこなっている [67–70]。ここで、注目されるのは、臨界点近傍だけでなく金属-非金属転移近傍における異常音波吸収が観測されていることである。超音波吸収実験から求められた巨視的音速 (macroscopic sound velocity) と、高分解能 X 線非弾性散乱実験から見積もられる微視的音速 (microscopic sound velocity) との違いに着目したダイナミクスについての詳細な議論は第 4 章において行う。

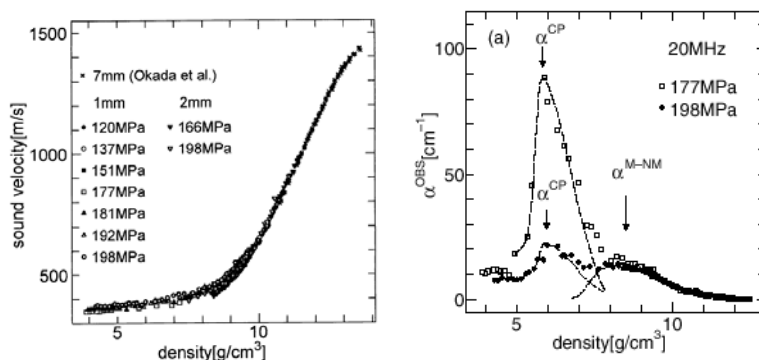


Fig. 1.29 河野と八尾による超音波吸収実験により得られた流体水銀の音速 (左) [68] と音波吸収係数 (右) [70]

常温常圧下の水銀の非弾性散乱実験

水銀の微視的ダイナミクスの実験的研究は、常温常圧下の液体水銀に限れば、本研究以前にも報告されている。いずれも極く最近になっておこなわれたものである。低密度化流体とは方向性が異なるが、凝縮相における液体金属の結果として以下簡単にまとめる。

1.4.4 常温常圧下の水銀の X 線非弾性散乱 (IXS) 実験

細川らは、米国アルゴンヌ国立研究所の APS (Advanced Photon Source) 研究施設において、シンクロトロン放射光を用いた X 線非弾性散乱 (IXS) をおこなっている [71]。 $\Delta E \approx 2$ meV の分解能を用いて $Q = 3 - 27 \text{ nm}^{-1}$ までの測定結果を報告している。干渉性準弾性散乱に 1 つの Lorentz 関数を、干渉性非弾性散乱に DHO (Damped Harmonic Oscillator) 関数を割り当てたモデル関数を用いて解析をおこなっている。DHO 関数のピークエネルギー位置から換算した音速が $C_L = 1840 \text{ m/s}$ になると報告されている。他の単純液体金属同様、正の分散が観測され、その値は 20 % 程度である。

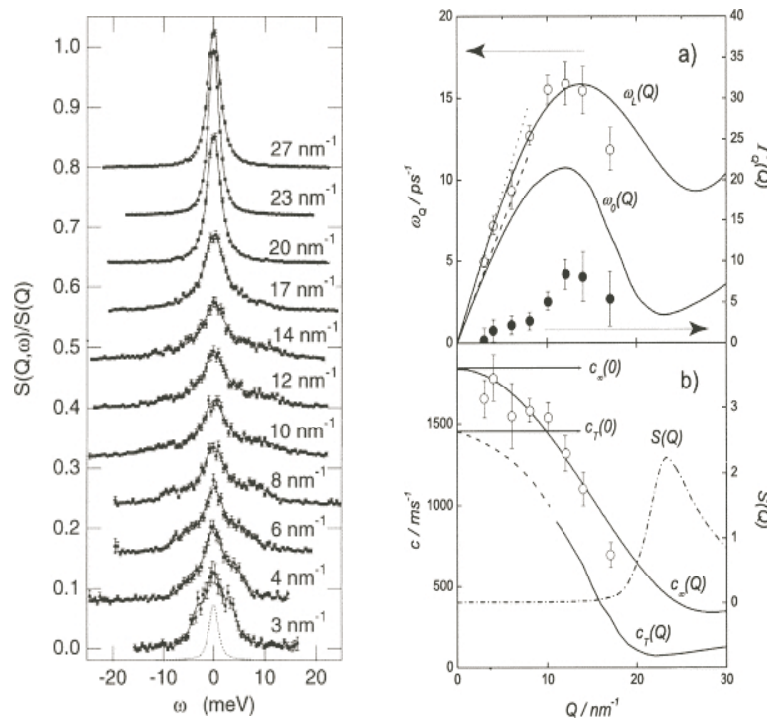


Fig. 1.30 細川らによる高分解能X線非弾性散乱法の測定 [71]
液体水銀 (常温常圧下) の動的構造因子、分散関係、音速 .

1.4.5 常温常圧下の液体水銀の中性子非弾性散乱 (INS) 実験

Bove らは、フランスのラウエ・ランジュバン研究所 (Institut Laue-Langevin : ILL) において中性子非弾性散乱法 (INS, Inelastic Neutron Scattering) により、 $\Delta E < 1 \text{ meV}$ のエネルギー分解能、 $Q = 2.5 - 12 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で INS スペクトル (Fig.1.31) を得ている [72]。彼女らはデータ解析のために、スペクトルのモデル関数として、DHO 関数とさらに中心に 2 つの Lorentz 関数を採用している。2 つの Lorentz 関数は、準弾性散乱を表し、一つは干渉性準弾性散乱の単純拡散 (multiple diffusion or correlated diffusion)、他方は非干渉性準弾性散乱の Q に依存しない自己拡散 (self diffusion) に相当する。DHO 項を割り当てた集団的運動に着目すると、音速の上限値が $c_L = 2100 \pm 80 \text{ m/s}$ になると報告している。この値は、ほぼ流速密度相関関数のピークの位置に相当する。これは、流体力学によって与えられるマクロな音速値 $c_s = 1455 \text{ m/s}$ [73] を遥かに凌ぐ ($\sim 45\%$ の正の分散) 結果が得られており、IXS の結果と一致していない。彼らは、この値が $\approx 2090 \text{ m/s}$ となり、非弾性散乱実験より得られる集団励起の結果と非常によく一致すると報告している。さらに彼女らは、この音速の結果を Bohm-Staver モデル [74] によって説明している。IXS の結果との違いは、測定手法の違いによるものも含まれるだろうが、Bohm-Staver モデルの適用が不適切である可能性がある。

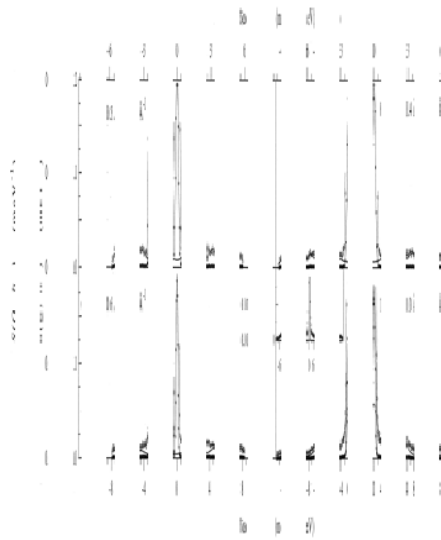


Fig. 1.31 Bove らによる中性子非弾性散乱法 (INS) により測定された液体水銀 (常温常圧下) の動的構造因子 [72]

1.4.6 常温常圧下の液体水銀の中性子準弾性散乱 (QENS) 実験

極く最近、Badyal ら [75] によって中性子準弾性散乱 (QENS, Quasi-Elastic Neutron Scattering) 実験の報告が行われている。実験は、英国ラザフォード = アップルトン研究所にあるパルス中性子源 ISIS に設置されている MARI 分光器により飛行時間測定 (TOF, Time of Flight) によって行われた。測定されたエネルギーレンジは ± 6 meV で最も低い Q が $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ 、エネルギー分解能は $\Delta E = 0.4, 0.8$ meV である。Badyal らの QENS 実験の結果を Fig.1.32 に示す。彼らは、準弾性散乱に 2 つの Lorentz 関数を割り当てて解析を行っている。すなわち、1 つは干渉性散乱で Q 依存性をもつ単純拡散、他方は非干渉性散乱の Q に依存しない自己拡散である。2 つの Lorentz 関数のうち干渉性準弾性散乱が示す半値半幅 (HWHM) が低 Q 領域で大きくなるという結果をもとに、水銀の集団運動としてケージ拡散 (cage diffusion) が主要な役割を果たしていると報告している。彼らは、この原因を価電子ゆらぎによるものと主張している。

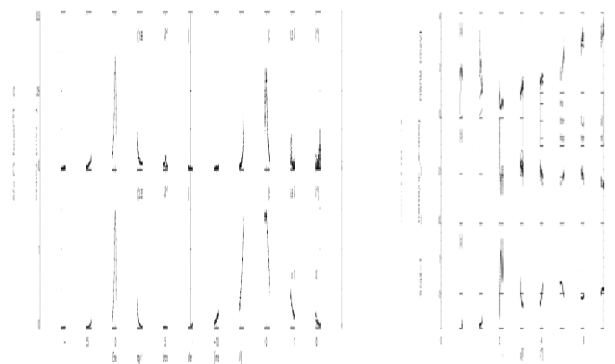


Fig. 1.32 Badyal ら [75] による常温常圧下の液体水銀の中性子準弾性散乱の測定
(左) $S(q, E)$ (5, 10 meV は二つのピーク) (右) コヒーレント成分 $S(q, E)$ の半値半幅 (HWHM)

1.4.7 本研究の目的

これまで本章を通して述べてきた結果は、サブナノスケールの微視的空間とサブピコ秒の時間領域で観測される低密度化水銀流体の動的構造の研究を強く促すものである。ここで、最も注目すべき点は、密度 9 gcm^{-3} 近傍で生じる金属 非金属転移である。前節で記載したX線回折実験やX線小角散乱実験から、金属 非金属転移において、近接原子が深く関わった不均質膨張と、臨界密度ゆらぎとは異なる特有のゆらぎが存在することが確認された。また、ゆらぎの空間スケールがナノメートルの大きさであることが分かった。では、そのような空間スケールがどの程度の時間を伴ってゆらいでいるのであろうか？離合集散過程の時間スケール、この疑問を解明し、金属 非金属転移の本質に迫ることが、本研究をおこなう最大の理由である。幸いにも、装置技術の進歩に伴い、極く最近になってシンクロトン放射光を利用した、高分解能X線非弾性散乱手法を用いることによって、この疑問を解くためのスタートラインに立つことができるようになった。

本研究では、第3、4章で述べる通り、高分解能X線非弾性散乱を用いた膨張する流体水銀の動的構造因子を求め、その密度依存性を詳細に調べる。このことは、単に水銀固有の物性にとどまらず、その他の低密度化金属流体（半導体流体）の動的構造研究に対して学術的にも、技術的にも橋頭堡となるはずである。

1.5 高分解能X線非弾性散乱法

本節では、X線による非弾性散乱の一般的な原理についての説明をおこない、その中でも特にフォノンや拡散等を測定対象とした高分解能X線非弾性散乱測定についてその基本的な内容を詳述する [76–78]。

1.5.1 X線による非弾性散乱の原理

X線非弾性散乱の基本原則を Fig.1.33 に示す。よく単色化され、コリメートされた波数ベクトル k_i 、振動数 ω_i 、単位偏光ベクトル ϵ_i をもつ入射光子がターゲットであるサンプルに照射し、立体角 $d\Omega$ 内へ散乱角 2θ で散乱される場合を考える。散乱された光子は、波数ベクトル k_f 、振動数 ω_f 、単位偏光ベクトル ϵ_f をもつとする。このとき、運動量 $\hbar Q$ とエネルギー $\hbar\omega$ の損失量は、それぞれ運動量とエネルギーの保存則により、

$$\hbar Q = \hbar(k_i - k_f) \quad (1.3)$$

$$\hbar\omega = \hbar(\omega_i - \omega_f) \quad (1.4)$$

となる。移行したエネルギー量が入射X線のエネルギーに対して十分小さい($\omega \ll \omega_i$) 場合、移行運動量 $\hbar Q$ は単に散乱角 2θ で決まる。

$$Q = 2k_i \sin \theta = \frac{2E_i}{\hbar c} \sin \theta \quad (1.5)$$

また、実用的な関係式として次式が利用される。

$$Q(\text{nm}^{-1}) = 10.13 E_i (\text{keV}) \sin \theta \quad (1.6)$$

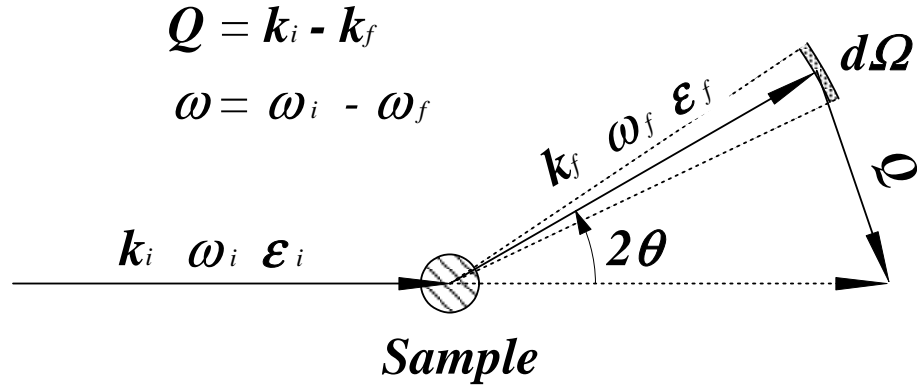


Fig. 1.33 X線非弾性散乱のダイアグラム

2θ : 散乱角, \vec{k} : 波数ベクトル, ω : 振動数, $\vec{\epsilon}$: 偏光ベクトル, \vec{Q} : 散乱ベクトル。添字 i, f はそれぞれ入射X線、立体角 $d\Omega$ 内への散乱X線を示す。

1.5.2 X線による微分散乱断面積

散乱強度は、一般に微分散乱断面積 $\partial^2\sigma/(\partial\Omega\partial\omega_i)$ を用いて表される。これは、入射フォトン数全体 (total cross-section, σ_{tot}) に対して、立体角 $d\Omega$ 内へ振動数 $d\omega$ の範囲にエネルギーをもって散乱されたフォトン数の占める割合で定義される。この散乱断面積は、入射フォトンとサンプル中の電子系との間で相互作用する摂動項のハミルトニアン \mathcal{H}_{int} を用いて理論的に記述される。相対論的效果が小さい場合、 \mathcal{H}_{int} は、(1.7)式のように 4 つの項で表される [76]。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{int} = & \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \mathbf{A}_j^2 + \frac{e}{mc} \mathbf{A}_j \cdot \mathbf{p}_j \\ & - \frac{e\hbar}{mc} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot (\nabla \cdot \mathbf{A}_j) - \frac{e\hbar}{2(mc)^2 c^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot [\dot{\mathbf{A}}_j \times \mathbf{A}_j] \end{aligned} \quad (1.7)$$

ここで、 Σ は考えている散乱体中の電子すべてに対する和で、 e 、 m はそれぞれ電子の電荷と質量を表す。 c は光速で、 \mathbf{p} は電子の運動量演算子、 \mathbf{s} は Pauli のスピン演算子、 \mathbf{A} は電磁場のベクトルポテンシャルを表す。

第 1、2 項は非相対論的な電子が電磁場中で相互作用するハミルトニアンで、 \mathbf{A}^2 項は回折や非共鳴の散乱などのトムソン散乱を表し、 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ は吸収や共鳴に携わる散乱に寄与する項である。第 3、4 項は、磁気的な相互作用に寄与する項である。第 3 項は、入射X線の電磁場と電子の運動によってつくられる磁気モーメントとの相互作用で、第 4 項は電磁場の存在に伴うスピン-軌道相互作用を表す。一次の摂動のみ考えると、微分散乱断面積は、

次の (1.8) 式で与えられる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_i} = & r_0^2 \left(\frac{\omega_f}{\omega_i} \right) \sum_{I,F} \left| \left\langle F \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right| I \right\rangle (\boldsymbol{\varepsilon}_i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_f)^2 \right. \\
& - \frac{\hbar \omega_i}{mc^2} \left\langle F \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{p}_j \right| I \right\rangle (\boldsymbol{\varepsilon}_f \times \boldsymbol{\varepsilon}_i) \\
& - \frac{\hbar^2}{m} \sum_N \left\{ \frac{\left\langle F \left| \sum_j [\boldsymbol{\varepsilon}_f \cdot \mathbf{p}_j / \hbar - i(\mathbf{k}_f \times \boldsymbol{\varepsilon}_f) \cdot \mathbf{s}_j] e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_j} \right| N \right\rangle}{E_N - E_I - \hbar \omega_i - i\Gamma_N} \right. \\
& \times \left\langle N \left| \sum_j [\boldsymbol{\varepsilon}_i \cdot \mathbf{p}_j / \hbar - i(\mathbf{k}_i \times \boldsymbol{\varepsilon}_i) \cdot \mathbf{s}_j] e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_j} \right| I \right\rangle \\
& + \frac{\left\langle F \left| \sum_j [\boldsymbol{\varepsilon}_i \cdot \mathbf{p}_j / \hbar - i(\mathbf{k}_i \times \boldsymbol{\varepsilon}_i) \cdot \mathbf{s}_j] e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_j} \right| N \right\rangle}{E_N - E_I + \hbar \omega_f} \\
& \times \left. \left\langle N \left| \sum_j [\boldsymbol{\varepsilon}_f \cdot \mathbf{p}_j / \hbar - i(\mathbf{k}_f \times \boldsymbol{\varepsilon}_f) \cdot \mathbf{s}_j] e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_j} \right| I \right\rangle \right\}^2 \\
& \times \delta(E_F - E_I - \hbar \omega)
\end{aligned} \tag{1.8}$$

ここで、 $r_0 = e^2/(mc^2) = 2.8 \times 10^{-15}$ (m) は古典電子半径、遷移に伴う初期、中間、終期の電子状態は、それぞれ $|I\rangle$ 、 $|N\rangle$ 、 $|F\rangle$ で表され、 E_I 、 E_N 、 E_F は対応するエネルギーを表す。また、 Γ_N は状態 $|N\rangle$ の寿命 τ_N と $\Gamma_N = \hbar/\tau_N$ によって関係づけられる量である。入射エネルギー $\hbar \omega_i$ が E_N と比べて十分大きいときには分母の $E_N - E_I$ は無視できて (1.9) 式のように書かれる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_i} = & r_0^2 \left(\frac{\omega_f}{\omega_i} \right) \sum_{I,F} \left| \left\langle F \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right| I \right\rangle (\boldsymbol{\varepsilon}_i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_f)^2 \right. \\
& - i \frac{\hbar \omega_i}{mc^2} \left\langle F \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \left(i \frac{\mathbf{Q} \times \mathbf{p}_j}{\hbar k_i^2} \cdot \mathbf{C} + \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{D} \right) \right| I \right\rangle \right|^2 \\
& \times \delta(E_F - E_I - \hbar \omega)
\end{aligned} \tag{1.9}$$

ここで、

$$\mathbf{C} = \boldsymbol{\varepsilon}_i \times \boldsymbol{\varepsilon}_f \tag{1.10}$$

$$\mathbf{D} = (\boldsymbol{\varepsilon}_i \times \boldsymbol{\varepsilon}_f) + (\hat{\mathbf{k}}_f \times \boldsymbol{\varepsilon}_f)(\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_i) - (\hat{\mathbf{k}}_i \times \boldsymbol{\varepsilon}_i)(\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_f) - (\hat{\mathbf{k}}_f \times \boldsymbol{\varepsilon}_i)(\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_i) \tag{1.11}$$

また、 \hat{k}_i 、 \hat{k}_f は入射、散乱X線の進行方向を表す単位ベクトルである。
X線領域におけるフォトンのもつエネルギーは、電子の静止質量エネルギー (0.511 MeV) に対して十分小さい ($\hbar \omega_i/mc^2 \sim 10^{-2}$) ので、磁気散乱の寄与はトムソン項に比べて極端に小さい。

1.5.3 高分解能X線非弾性散乱の原理

10 - 30 KeV 領域のX線 ($\hbar\omega/mc^2 \ll 1$) を考え、共鳴現象を考えないとする (つまり、 $\hbar\omega_i \ll E_I$ の場合) (1.7) 式の $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ 項の寄与は小さいと考えられ、さらに前述のことから第 3、4 項の磁気散乱を無視すると散乱断面積は結局次の式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_i} &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} \sum_{I,F} \left| \left\langle F \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right| I \right\rangle \right|^2 \times \delta(E_F - E_I - \hbar\omega) \\ &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} S(\mathbf{Q}, \omega) \end{aligned} \quad (1.12)$$

ここで、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} = r_0^2 \left(\frac{\omega_f}{\omega_i} \right) (\boldsymbol{\varepsilon}_i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_f)^2 \quad (1.13)$$

は、立体角 $d\Omega$ に散乱されるトムソン散乱の微分散乱断面積^{d)} でX線と散乱体のカップリングを表す。

$(\boldsymbol{\varepsilon}_i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_f)^2$ は偏光因子と呼ばれ、X線の光源に依存して以下の式で与えられる。

$$(\boldsymbol{\varepsilon}_i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_f)^2 = \begin{cases} 1 & \text{(synchrotron vertical scattering plane)} \\ \cos^2 2\theta & \text{(synchrotron horizontal scattering plane)} \\ (1 + \cos^2 2\theta)/2 & \text{(unpolarized source)} \end{cases} \quad (1.14)$$

一方、 $S(\mathbf{Q}, \omega)$ は動的構造因子と呼ばれ、摂動がない場合の系の時間 空間構造を表す関数である。(1.12) 式のように $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th}$ と $S(\mathbf{Q}, \omega)$ の 2 つが分離できることにより、放射線は使い勝手のよい分光ツールとなっている。この分離は、放射線が散乱体と弱くカップルする場合にのみ成り立つ。

さらに、 δ 関数の積分表示 (Van Hove 表示) により、 $S(\mathbf{Q}, \omega)$ は次式のように記述される。

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \sum_{jj'} \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j(t)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j'}(t)} \rangle \quad (1.15)$$

(1.15) は、時刻 t 、位置 \mathbf{r}_j 離れた二体電子間の位相の相関を表している。線形応答が成り立つ場合、(1.15) は、二体電子間の時間と空間におけるフーリエ変換に対応し、散乱体における電子の密度相関やゆらぎに関する情報を与える。

ここで、次の仮定が成り立つ場合は、 $S(\mathbf{Q}, \omega)$ を電子-電子相関から 原子自身のダイナミクスに関係付けることができる。

^{d)} 一電子 (単一散乱体) からの散乱断面積 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th}$ を各プローブの散乱断面積で置き換えることで、中性子、電子線、可視光線の微分散乱断面積が得られる。

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{neutron}} = \frac{k}{k_0} b^2$: 中性子線

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Rutherford}} = \left(\frac{4}{r_B^2 Q^4} \right)$: 電子線

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{light}} = r_0^2 (\boldsymbol{\varepsilon}_i \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_f)^2 \frac{\omega_0^4}{(\omega_r^2 - \omega_0^2) + (\zeta\omega_0)^2}$: 可視光線

1. 断熱近似が成り立ち電子とイオンの運動を区別できる。
2. 散乱過程において電子の励起は存在しない。つまり、電子は常に基底状態にあり、初期状態、終状態はイオンの密度ゆらぎにのみ関係付けられている。

したがって、条件 1 から単原子系の場合、イオン系と電子系は、別々の座標系を用いて表され、結局、全系の波動関数 Ψ は、イオン系と電子系の積で次式のように表せると仮定できる。

$$\Phi_i = \phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \cdot \psi_1(\mathbf{r}_1^1, \dots, \mathbf{r}_L^1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_1^N, \dots, \mathbf{r}_L^N) \quad (1.16)$$

ここで、 \mathbf{R} 、 \mathbf{r} はそれぞれイオンと電子の位置ベクトルで、 N と L はそれぞれイオンと電子の数を表す。 $\phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ はイオンの波動関数で $\psi_n(\mathbf{r}_1^n, \dots, \mathbf{r}_L^n)$ は n 番目の原子の波動関数である。この近似は、別々の原子の間で電子の相互作用は考慮しておらず、またある原子の電子と別の原子のイオンとの相互作用も考慮していない。この仮定は、移行エネルギーが電子の励起エネルギーに対して小さいとき、つまり、散乱が内殻電子によるとき成り立つ。

この仮定において微分散乱断面積は次式のように書かれる。

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_i} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} \sum_{I,F} \left| \left\langle \Psi_{F_N} \left| \sum_j f_j(Q) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \right| \Psi_{I_N} \right\rangle \right|^2 \times \delta(E_F - E_I - \hbar\omega) \quad (1.17)$$

$$= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} \left| f(Q) \right|^2 \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \sum_{j,j'} \left\langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{(0)j}} \right\rangle \quad (1.18)$$

$$= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} \left| f(Q) \right|^2 S(Q, \omega) \quad (1.19)$$

ここで、 $f_j(Q)$ は j 番目の原子に対する電子座標の積分に相当する。

$$f_l(Q) = \int \psi_1(\mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}_L) \psi_1^*(\mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}_L) \sum_{i=1}^L e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_L \quad (1.20)$$

1.5.4 干渉性散乱と非干渉性散乱

(1.17) 式は、次のように σ_{coh} と σ_{inc} の項に分けて記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_i} &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} \left\langle f(Q) \right\rangle^2 \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \sum_{j,j'} \left\langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{(0)j}} \right\rangle \\ &+ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} \left[\left\langle f^2(Q) \right\rangle - \left\langle f(Q) \right\rangle^2 \right] \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \sum_j \left\langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{(0)j}} \right\rangle \quad (1.21) \\ &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} \left[\sigma_{coh} S(Q, \omega) + \sigma_{inc} S_s(Q, \omega) \right] \end{aligned}$$

ここで、 σ_{coh} は二体相関を表す散乱断面積、 $S(Q, \omega)$ は二体時空相関関数 $G(\mathbf{r}, t)$ のフー

リエ変換であり、集団的な時空相関に寄与する。

$$\sigma_{coh} = \langle f(\mathbf{Q}) \rangle^2 \quad (1.22)$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \sum_{jj'} \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle \quad (1.23)$$

一方、 σ_{inc} は一粒子相関を表す散乱断面積、 $S_s(\mathbf{Q}, \omega)$ は一粒子の時空相関関数 $G_s(\mathbf{r}, t)$ のフーリエ変換であり、自己時空相関に寄与する。

$$\sigma_{inc} = \langle f^2(\mathbf{Q}) \rangle - \langle f(\mathbf{Q}) \rangle^2 \quad (1.24)$$

$$S_s(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \sum_j \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle \quad (1.25)$$

σ_{coh} 、 σ_{inc} はその起源が異なっているので、別々の散乱断面積と 別々の Q 依存性をもつ。

1.5.5 中性子線による微分散乱断面積との比較

中性子は原子核のポテンシャルによって散乱されるので、X線とは異なる相互作用ハミルトニアンをもち、中性子-原子核と中性子-電子スピンの間で相互作用する。古典極限において、中性子散乱による主要な相互作用は中性子の密度で Fermi の擬ポテンシャルとして次式のように表される。

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j b_j \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}) \quad (1.26)$$

ここで、 m_n は中性子の質量で、 b_j は 中性子と j 番目の原子 \mathbf{R}_j との間の相互作用を表す散乱長である。X線の場合と比較すると中性子非弾性散乱の散乱断面積は次式のように表される。

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_i} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_n \sum_{I, F} \left| \left\langle F \left| \sum_j b_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right| I \right\rangle \right|^2 \times \delta(E_F - E_I - \hbar\omega) \quad (1.27)$$

ここで、 $(d\sigma/d\Omega)_n$ は1つの原子核による中性子の散乱断面積である。中性子の散乱長 b_j は X線における原子散乱因子 $f_i(Q)$ と同じ役割を果たす。しかし、その大きさは ($|b_j| \sim 5 \times 10^{-15} \text{m}$) であるので、原子の密度ゆらぎを与える散乱ベクトル Q の範疇では Q 依存性をもたない。したがって、 Q が大となっても中性子線の散乱長はX線のようには減少しない。X線と同様に中性子の微分散乱断面積は次式のように表される。

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_i} = \left(\frac{k_f}{k_i} \right) \left[\sigma_{coh} S(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{inc} S_s(\mathbf{Q}, \omega) \right] \quad (1.28)$$

ここで、 $\sigma_{coh} = \langle b \rangle^2$ で $\sigma_{inc} = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$ である。(1.28) 式は、中性子の散乱断面積とX線の散乱断面積が極似していることを示している。ここで、中性子の場合には、全微分散乱断面積のうち非干渉性散乱項の割合はサンプルに依存し、単原子系でも存在する。一方、

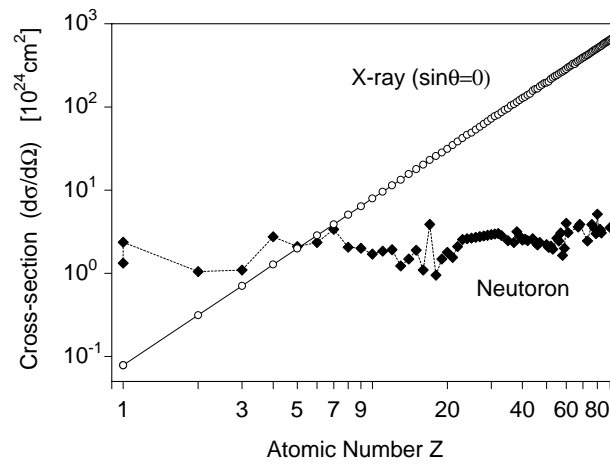


Fig. 1.34 散乱断面積の原子量依存性 (X線は前方散乱($\theta = 0$)の場合)

X線の場合には、単原子、分子、結晶に対していずれの場合も完全に干渉性項のみが寄与する。

Fig.1.34 はX線と中性子線の干渉性散乱の散乱断面積を原子番号 Z に対してプロットしたものである^{e)}。 Z の小さい領域ではX線も中性子線もほぼ散乱断面積に大きな差はないが、X線の場合、 Z^2 に比例して増加し、 $\sigma_{coh} = r_0^2 Z^2$ で表される。一方、吸収断面積の方は 10 - 30 KeV 領域のX線を考える限りほぼ光電効果によって決まり、 Z^4 に比例して増大する。したがって、実質的に Z の大きい重元素は正味の散乱強度が小さくなり、実験的に十分な統計精度を得ることを困難にする。散乱過程によって得られる正味の散乱強度は次式で表される。

$$I(\Omega, \omega) = I_0 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_i} \Delta \Omega \Delta \omega \rho d e^{-\mu d} \quad (1.29)$$

ここで、 I_0 は入射光子数、 I は立体角 $\Delta \Omega$ へ、エネルギー $\Delta \omega$ で散乱される光子数、 ρ は試料の密度、 d は試料厚み、 μ は線吸収係数。

1.5.6 散乱強度に対する吸収の大きさ

Fig.1.35 はX線非弾性散乱法で得られる (前方散乱、 $Q = 0$) の有効散乱強度 (scattering vs absorption) の原子番号 Z 依存性をあらわしたものである。ここで、図中のX線のエネルギーのうち、15.816、17.793、21.747、25.701 keV はそれぞれ Si (8 8 8)、(9 9 9)、(11 11 11)、(13 13 13) 背面反射のエネルギーに相当する。ここで、1 原子による散乱断面積 σ_{scatt} と吸収断面積^{f)} σ_{abs} はそれぞれ、

$$\sigma_{scatt} = (Z + f')^2 r_0^2 \quad (1.30)$$

$$\sigma_{abs} = -2\lambda r_0 f'' \quad (1.31)$$

^{e)} ここで、X線は Q 依存性をもつが、 $Q = 0$ (forward scattering) の場合について示している。

^{f)} 吸収断面積 σ_{abs} は前方散乱の原子散乱長の虚部 f'' に比例する。 σ_{abs} は正の実数であるから f'' は負になる。(便宜上 f'' を正であらわす場合もある)

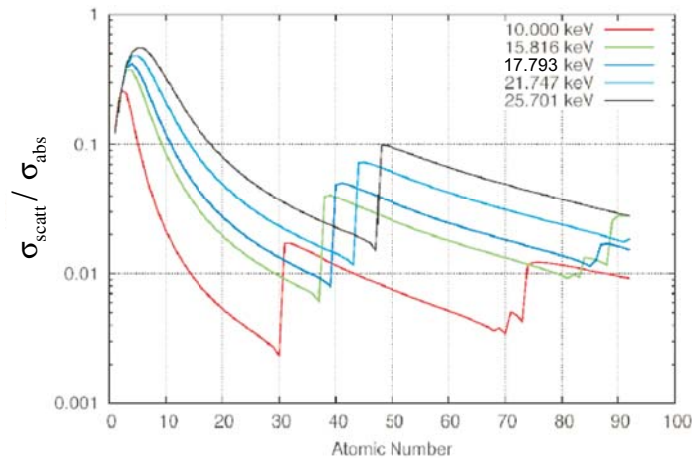


Fig. 1.35 原子番号に対する散乱断面積と吸収断面積の比

1 原子が本質的にもつ正味のX線散乱強度．原子番号 Z に対する散乱断面積 σ_{scatt} と吸収断面積 σ_{abs} の比．10 keV のエネルギーと背面反射の回折条件を満たす次の4つのエネルギー依存性について表示した．15.816、17.793、21.747、25.701 keV はそれぞれ、第2章で述べるビームラインの背面反射 Si(8 8 8)、Si(9 9 9)、Si(11 11 11)、Si(13 13 13) 面に相当する．ここで、 $\sigma_{scatt} = (f^0 + f')^2 r_0^2$ 、 $\sigma_{abs} = -2\lambda r_0 f''$ である． $\sigma_{scatt}/\sigma_{abs}$ は $\theta = 0$ の前方散乱の値について示した．異常分散項 f' と f'' は計算コード FPRIME [79] を用いた．

Fig.1.35 から分かるように、高エネルギーのX散乱を用いて軽元素を観測することによって、より正味の散乱強度を稼ぐことができる。一方、中性子線の吸収は原子核による散乱によってのみ減少するので、試料長が十分長い場合、散乱中性子は多重散乱の効果が大きい。一方、X線の吸収の場合には、トムソン散乱だけでなく光電吸収の影響が大きいため、散乱断面積のうち多重散乱の効果は実質無視できる。したがって、X線は中性子線散乱で行う多重散乱の解析処理を必要としない。

1.5.7 X線、中性子線プローブによる (Q, ω) 平面上の測定領域 [80]

X線と中性子線の散乱過程における違いは、測定できる (Q, ω) 領域の中にその差が現れる。中性子線の場合、運動量とエネルギーの間には次の関係が成り立つ。

$$Q = k_i - k_f$$

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_i^2 - k_f^2) \quad (1.32)$$

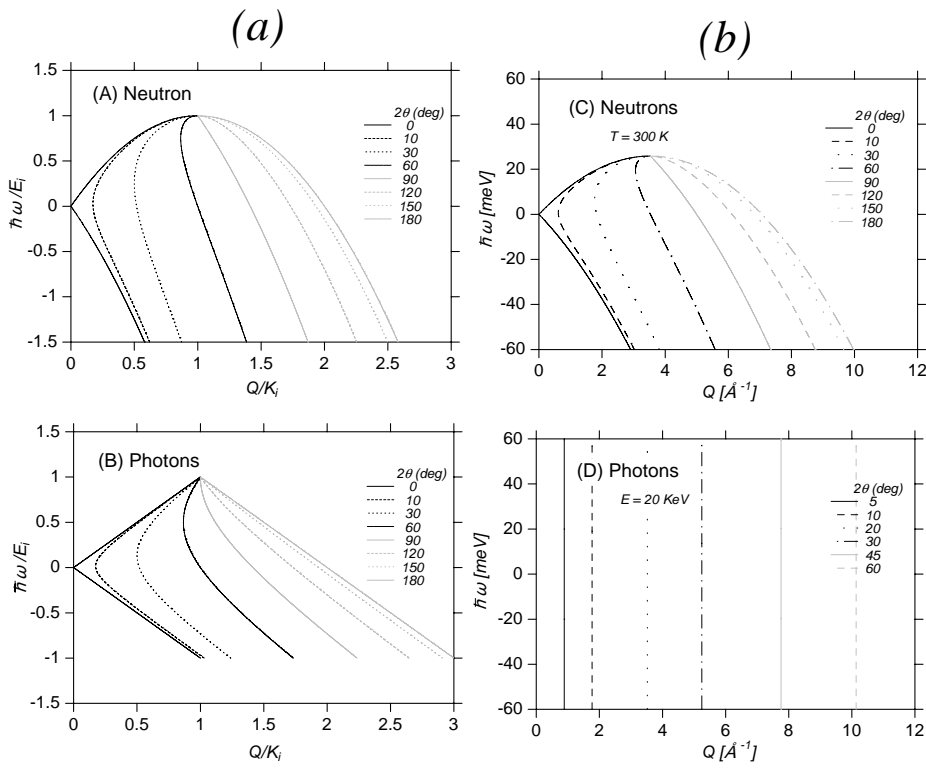
$$Q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos 2\theta$$

ここで、 2θ は散乱角。質量 m_n の中性子は運動エネルギー $E_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m_n$ をもつので、次の関係式が成り立つ。(ここで $\hbar\omega \equiv E$ とする)

$$(Q/k_i)^2 = 2 - E/E_i - 2 \cos 2\theta \sqrt{1 - E/E_i} \quad (1.33)$$

一方、X線の場合は、運動量とエネルギーとの間で $E_i = \hbar c k_i$ の関係があるので次の関係式が成り立つ。

$$(Q/k_i)^2 = 1 + (1 - E/E_i)^2 - 2 \cos 2\theta (1 - E/E_i) \quad (1.34)$$



(a) 測定プローブの許容される (Q, ω) の領域 (入射波の波数 k_i 、エネルギー E_i で規格化) (A) 中性子 (B) フォトン. $\hbar\omega/E_i < 0$: 中性子、X線のエネルギー授受 (anti-Stokes 側). $\hbar\omega/E_i > 0$: 中性子、X線のエネルギー損失 (Stokes 側)

(b) 絶対値で表示した許容されるエネルギー領域. (C) $T = 300\text{ K}$ の熱中性子. (D) $E = 20\text{ KeV}$ のX線. $\hbar\omega < 0$: 中性子、X線のエネルギー授受 (anti-Stokes 側). $\hbar\omega > 0$: 中性子、X線のエネルギー損失 (Stokes 側).

Fig. 1.36 測定プローブの許容される (Q, ω) の領域

Fig.1.36 は、(1.33)、(1.34) 式にしたがって中性子、フォトンによって測定可能となる (Q, ω) 領域を表示したものである。(a) は、入射プローブのもつ波数、運動量で規格化して表示した。(B) は、絶対値表示したものである (中性子は $T = 300\text{ K}$ 、X線は $E = 20\text{ keV}$)。中性子線を用いた場合には、運動学的な条件から (Q, ω) が独立しておらず、しかも散乱角 2θ によって測定できない領域が存在する。また、中性子線では、低波数領域で測定できるエネルギー領域に限りがあるが、X線は全 (Q, ω) 領域に亘って測定可能なので、X線は利便性が高い。エネルギー損失量がずっと小さい場合 ($E \ll E_i$) は、 Q/k_i は単に散乱角で決まり、次式が成り立つ。

$$Q/k_i = 2 \sin \theta \quad (1.35)$$

参考文献

- [1] Friedrich Hensel and Jr. William W. Warren. *Fluid metals: the liquid-vapor transition of metals*. Princeton University Press, United Kingdom, 1999. and references therein.

- [2] F. Hensel. *Advances in Physics*, Vol. 44, p. 3, 1995.
- [3] R. D. McCarty and V. D. Arp. *Adv. Cryo. Eng.*, Vol. 35, pp. 1465–1475, 1990.
- [4] R. S. Katti, R.T. Jacobsen, R. B. Stewart, and M. Jahangiri. *Adv. Cryo. Eng.*, Vol. 31, pp. 1189–1197, 1986.
- [5] K. Stephan, R. Krauss, and A. Laesecke. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16, pp. 993–1023, 1987.
- [6] B. A. Younglove and H. J. M. Hanley. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15, pp. 1323–1337, 1986.
- [7] R. Schmidt and W. Wagner. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 19, pp. 175–200, 1985.
- [8] E. W. Lemmon and R. Span. *Submitted to J. Chem. Eng. Data*, 2005.
- [9] R. Span and W. Wagner. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25, p. 1509, 1996.
- [10] W. Wagner and A. Prus. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31, pp. 387–535, 2002.
- [11] W. Götzlaff. PhD thesis, University of Marburg, 1988.
- [12] S. Hosokawa and K. Tamura. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 117/118, p. 52, 1990.
- [13] S. Jüngst, B. Knuth, and F. Hensel. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, p. 2160, 1985.
- [14] W. Freyland and F. Hensel. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. 76, p. 347, 1972.
- [15] H. Binder. PhD thesis, University of Karlsruhe, 1984.
- [16] N. F. Mott. *Phil. Mag.*, Vol. 13, p. 989, 1966.
- [17] N. F. Mott. *Metal-Insulator Transitions*. Talor and Francis, London, 1974. and references therein.
- [18] J. A. Barker. In H. L. Klein and J. A. Venables, editors, *Rare Gas Solids*, Vol. 1, p. 587. New York: Academic Press, 1976.
- [19] L. Landau and G. Zeldovitch. *Acta Phys. Chem. USSR*, Vol. 18, p. 1940, 1943.
- [20] S. Nara, T. Ogawa, and T. Matsubara. *Prog. theor. Phys., Osaka*, Vol. 57, p. 1474, 1977.
- [21] F. Yonezawa and T. Ogawa. *Prog. theor. Phys., Osaka, Suppl.*, Vol. 72, p. 1, 1982.
- [22] F. Hensel and E. U. Franck. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. 70, p. 1154, 1966.
- [23] I. K. Kikoin and A. R. Sechenkov. *Phys. Metals Metallogr.*, Vol. 24, p. 74, 1967.
- [24] M. Yao and H. Endo. *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 51, p. 966, 1982.
- [25] W. Gözlaff, G. Schönherr, and F. Hensel. *Z. Phys. Chem. NF*, Vol. 156, p. 219, 1988.
- [26] W. Gözlaff. *Ph.D Thesis, University of Marburg*, 1988.
- [27] F. Hensel. *J. Phys.:Condens. Matter*, Vol. 2, p. SA33, 1990.
- [28] R. Evans. *J. Phys. C*, Vol. 2, p. 137, 1970.

- [29] W. Hefner, R. W. Schmutzler, and F. Hensel. *J. Phys. Paris*, Vol. 41, pp. C8–62, 1980.
- [30] H. Ikezi, K. Schwarzenegger, A. L. Simmons, A. L. Passener, and S. L. McCallF. Hensel. *Phys. Rev. B*, Vol. 18, p. 2494, 1978.
- [31] U. Even and J. Jortner. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 28, p. 31, 1972.
- [32] W. W. Warren Jr. and F. Hensel. *Phys. Rev. B*, Vol. 26, p. 966, 1982.
- [33] U. El-Hanany and W. W. Warren. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 34, p. 1276, 1975.
- [34] F. Bloch. *Z. Phys.*, Vol. 52, p. 555, 1928.
- [35] A. H. Wilson. *Proc. R. Soc. London, ser. A*, Vol. 133, p. 458, 1931.
- [36] N. F. Mott. *Philos. Mag.*, Vol. 24, p. 1, 1971.
- [37] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. 2nd edition*. Oxford, Clarendon, 1979.
- [38] N. F. Mott. *Adv. Phys.*, Vol. 16, p. 49, 1967.
- [39] N. F. Mott. *Phil. Mag.*, Vol. 26, p. 505, 1972.
- [40] M. A. C. Devillers and R. G. Ross. *J. Phys. F: Met. Phys.*, Vol. 5, p. 73, 1975.
- [41] H. Overhof, H. Uchtmann, and F. Hensel. *J. Phys. F: Met. Phys.*, Vol. 6, p. 523, 1976.
- [42] P. Fritzson and K-F Berggren. *Solid State Commun.*, Vol. 19, p. 385, 1976.
- [43] L. F. Mattheis and W. W. Warren Jr. *Phys. Rev. B*, Vol. 16, p. 624, 1977.
- [44] J. R. Franz. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 57, p. 889, 1986.
- [45] G. M. Paster and K. H. Bennemann. *Clusters of Atoms and Molecules I*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [46] C. Brechignac, M. Broyer, P. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, and L. Wöste. *Chem. Phys. Lett*, Vol. 120, p. 559, 1985.
- [47] C. Brechignac, M. Broyer, P. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, et al. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 60, p. 275, 1988.
- [48] H. Haberland, B. von Issendorff, Y. Yufeng, and T. Kolar. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 69, p. 3212, 1992.
- [49] K. Rademann, B. O. Dimopoulou-Rademann, M. Schlauf, U. Even, and F. Hensel. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 69, p. 3208, 1992.
- [50] H. Haberland, H. Kornmeier, H. Langosch, M. Oswald, and G. Tanner. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 86, p. 2473, 1990.
- [51] B. Kaiser and K. Rademann. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 69, p. 3204, 1992.
- [52] K. Rademann, B. Kaiser, U. Even, and F. Hensel. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 59, p. 2319,

- [53] K. Rademann. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. 93, p. 653, 1989.
- [54] M. E. Garcia, G. M. Pastor, and K. H. Bennemann. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 67, p. 1142, 1991.
- [55] R. Busani, M. Folkers, and O. Cheshnovsky. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 81, p. 3836, 1998.
- [56] K. Tamura, M. Inui, I. Nakaso, Y. Oh'ishi, K. Funakoshi, and W. Utsumi. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 10, p. 11405, 1998.
- [57] X. Hong, T. Matsusaka, M. Inui, D. Ishikawa, M.H. Kazi, K. Tamura, K. Funakoshi, and W. Utsumi. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 312-314, p. 284, 2002.
- [58] M. Inui, X. Hong, and K. Tamura. *Phys. Rev. B*, Vol. 68, pp. 094108–1, 2003.
- [59] R. Kaplow, S. L. Strong, and B. L. Averbach. *Phys. Rev.*, Vol. 138, p. A1336, 1965.
- [60] K. Tamura and M. Inui. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 13, p. R337, 2001.
- [61] K. Tamura, M. Inui, T. Matsusaka, D. Ishikawa, M.H. Kazi, X. Hongn, M. Issiki, and Y. Oh'ishi. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 312-314, p. 269, 2002.
- [62] M. Inui and K. Tamura. *Z. Phys. Chem.*, Vol. 217, p. 1045, 2003.
- [63] K. Tamura, M. Inui, K. Matsuda, and D. Ishikawa. *submitted to J. Non-Cryst. Solids*, 2007.
- [64] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, Vol. 55, p. 7539, 1997.
- [65] K. Tamura and S. Hosokawa. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, p. 9030, 1998.
- [66] S. Munejiri, F. Shimojo, and K. Hoshino. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 10, pp. 4963–4974, 1998.
- [67] K. Okada, A. Odawara, and M. Yao. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, Vol. 7, p. 736, 1998.
- [68] H. Kohno and M. Yao. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 11, pp. 5399–5413, 1999.
- [69] H. Kohno and M. Yao. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 13, p. 10293, 2001.
- [70] H. Kohno and M. Yao. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 14, pp. L171–L176, 2002.
- [71] S. Hosokawa. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 312-314, pp. 163–167, 2002.
- [72] L. E. Bove. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, p. 215504, 2001.
- [73] K. J. Singh and Y. Tsuchiya. *Eur. J. Phys. B*, Vol. 12, p. 235, 1999.
- [74] N. H. March. *Liquid Metals: Concepts and Theory*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [75] Y. S. Badyal, U. Bafle, K. Miyazaki, I. M. de Schepper, and W. Montfrooij. *Phys, Rev. E*, Vol. 68, p. 061208, 2003.

- [76] W. Schülke. Inelastic scattering by electronic excitations. In G. Brown and D.E. Moncton, editors, *Handbook of Synchrotron radiation*, Vol. 3, chapter 15, p. 565. Elsevier Science Publishers, 1991.
- [77] L. Van Hove. *Phys. Rev.*, Vol. 95, p. 249, 1954.
- [78] H. A. Kramers and W. Heisenberg. *Z. Phys.*, Vol. 31, p. 681, 1925.
- [79] D. T. Cromer and D. Liberman. the pioneering anomalous-scattering-factor code FPRIME and associated database due to (Cromer and Liberman *J. Chem. Phys.* vol. 53, pp 1891-1898 (1970)) and include a modified version of the code (Cromer, *J. Appl. Cryst.* Vol.16, pp 437, (1983)).
- [80] U. Balucani and M. Zoppi. *Dynamics of the Liquid State*. Oxford publications, 1994.

第2章 SPring-8 における高分解能 X 線 非弾性散乱ビームライン

2.1 まえがき

第三世代の大型放射光が提供する強力で指向性が良く、且つ高い偏光性を併せもつ X 線光源が利用可能となり、新たな物性研究手法が開拓された。高分解能 X 線非弾性散乱 (High-Resolution Inelastic X-ray Scattering: HRIXS) や 核共鳴散乱 (Nuclear Resonant Scattering: NRS) は正に、第三世代の放射光光源の登場によって飛躍した測定技術であり、meV 領域の極めて高いエネルギー分解能をもつ高分解能分光器 (High Resolution Monochromator: HRM) の利用によって、meV ~ 数十 meV の励起エネルギーをもつフォノンや拡散に対応した原子・分子の動的構造研究が可能になった。

この X 線を用いた meV 分光は、極く最近になり初めて可能になった。それを困難にしていた要因は、高いエネルギー分解能 $\Delta E/E$ が要求され、X 線のもつエネルギー 10 - 30 KeV に対して、プローブの 7 - 8 桁低いエネルギーを区別しなければならないことによる。さらに、それだけ分光してもなお実験に利用できるだけの十分高いフラックスと十分コリメートされた光源が必要とされるからである。これは、測定プローブ自身が ~ 20 meV 程度のエネルギーをもつ熱中性子線とは状況は異なり、分光器や測定精度に課せられる条件を極端に厳しいものになっている。世界的にみると、この大型実験施設は、仏国の ESRF (European Synchrotron Radiation Facility: Grenoble) と米国の APS (Advanced Photon Source: Argonne) そして日本の SPring-8 (Super Photon Ring 8 GeV: 播磨科学研究都市) の 3 施設のみ存在する (Table 2.1)。日本においては、IXS と NRS を研究目的として建設された SPring-8 の高分解能 X 線非弾性散乱ビームライン (BL35XU) が、2001 年 10

施設名	ESRF	APS	Photon	SPring-8
	Euorpean Synchrotron Radiation Facility	Advanced Source	Photon	Super Photon Ring 8 GeV
所在地	グルノーブル (仏)	アルゴンヌ (米)		播磨科学研究都市
電子エネルギー (GeV)	6	7		8
蓄積電流 (mA)	200	100		100
エミッタンス	4	3		3
周長 (m)	844	1,104		1,436
最大 BL 数	56	68		62
利用開始年	1994	1996		1997

Table 2.1 第三世代大型放射光施設

月 から共用利用開始され、現在日本におけるX線を用いた meV 分光の研究施設として稼働し、精力的に研究がおこなわれている。本章ではこの高分解能X線非弾性散乱ビームラインについて、如何なる方法で meV 分光が達成されるのか、その原理や光学素子の幾何学的配置、集光系、制御系を通して議論し、それによって達成された性能について詳しく論じる。この測定手法は本研究で行う高温高压下における極限条件下での動的構造研究にとって必要不可欠な測定手段である。

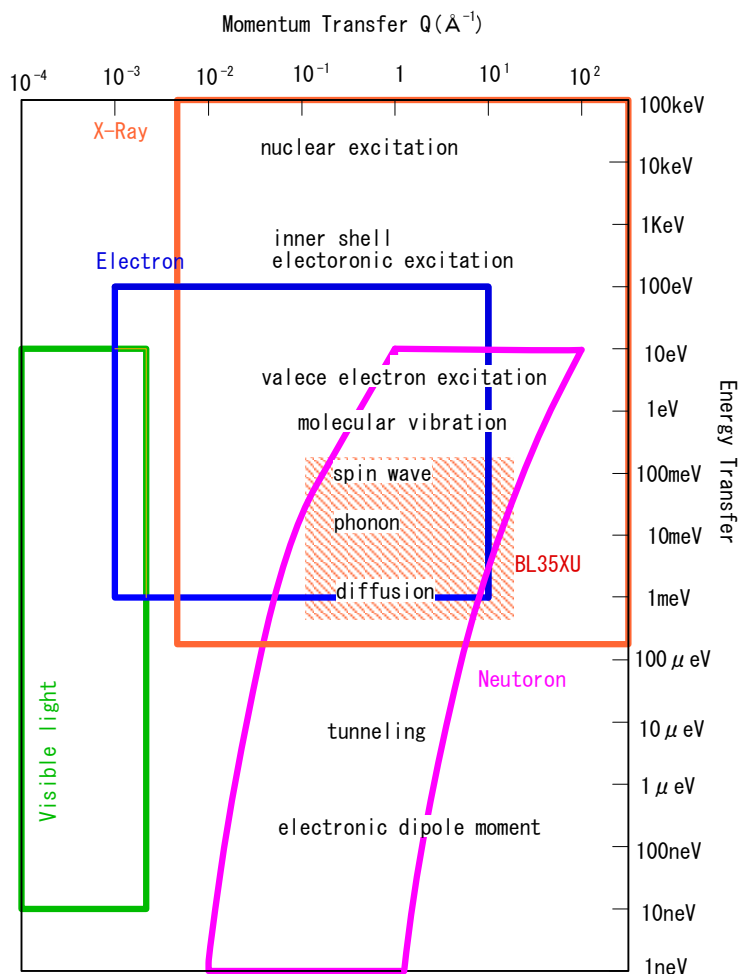


Fig. 2.1 エネルギー-運動量空間における非弾性散乱のプロブ別測定可能領域

4つの測定プロブとそれらを用いて観測可能な物質内素励起 (e.g. [1])。斜線の領域が本章で説明をおこなう高分解能X線非弾性ビームライン (BL35XU) の観測可能領域である。

ここで、物質中のダイナミクスを調べる非弾性散乱プロブとそれらがアクセス可能なエネルギー-運動量空間について簡単にまとめをおこなう (Fig.2.1)。可視光は広いエネルギー領域をもつが、プロブ自身の波長の長さゆえに空間スケールは制限され、長波長領域に制限される。電子線は、物質との相関が桁違いに大きいため、真空環境の必須や表面のみが敏感であるという問題があり、本研究には当然向かない。中性子線については第1章で述べたが、本質的に高いエネルギー分解能をもつものの、プロブの測定可能な $\omega-Q$ 領域やビームサイズの大きさ等で問題が残る。斜線で塗潰した領域が本節で説明する高分解能X線非弾性ビームラインが対象とする領域で、アトミックスケールにおけるフォノン

や拡散等のダイナミクスを対象とする。X線をプローブとした非弾性散乱手法は、 (Q, ω) に対応して内殻電子励起を対象としたX線ラマン散乱(共鳴、非共鳴)、電子の運動量分布を対象としたコンプトン散乱、その中間のコンプトン-ラマン散乱、フォノン、拡散を対象とした核共鳴非弾性散乱、高分解能X線非弾性散乱がある。最後に挙げた2つは meV レンジの高エネルギー分解能を要する (Fig.2.2)。分光器としては、ブラッグ背面反射が必要となる。本節では、この meV レンジ (ピコ秒、サブピコ秒) の高エネルギー分解能を対象に説明をおこなう。X線光子相関 (強度相関) 分光は、潜在的にはアトミックスケールの分解能をもつ。しかし、コヒーレントX線を利用するため、主に強度不足の要因により実用的にはマイクロ秒以上のスローダイナミクスに限定されるのが現状である。従来中性子が優位である領域にX線が迫っている。

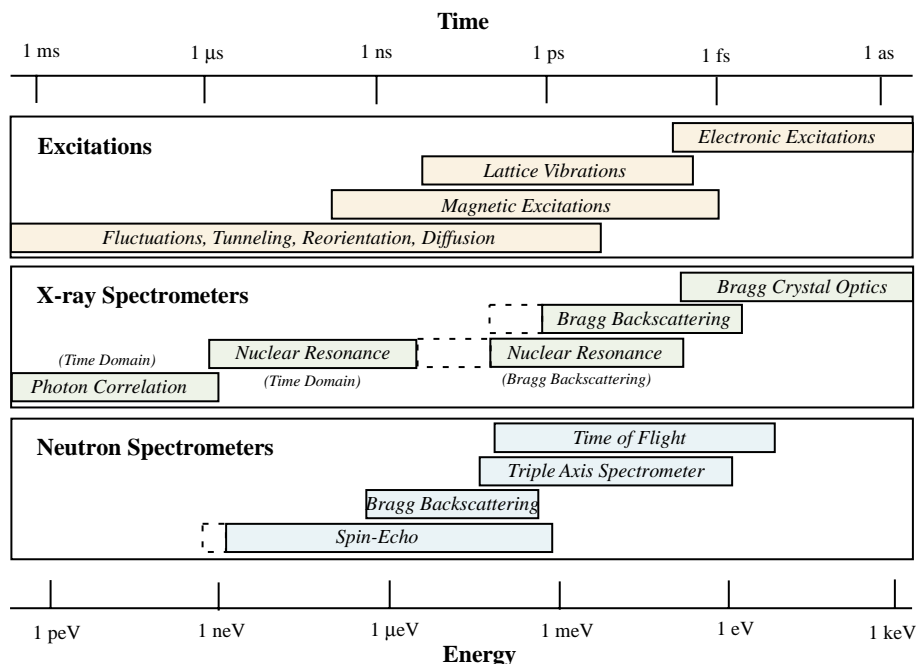


Fig. 2.2 物質内素励起の特性エネルギー(時間)とそれらの検出に適切なX線、中性子線スペクトロメーター [2]

本章では、以下の順に従って SPring-8 の高分解能X線非弾性散乱ビームラインについて述べる。(2.2) 節では、高分解能X線非弾性散乱ビームラインの基本原則について詳細に述べる。(2.3) 節では、ビームラインを構成する主要コンポーネントについて言及する。(2.4) 節では、ビームライン制御システムについて述べる。

2.2 ビームラインの原理

2.2.1 三軸スペクトロメータの原理

ここでは、非弾性散乱法の基本となる三軸スペクトロメーターについて説明をおこなう。

三軸スペクトロメーター (Triple-Axis Spectrometer, TAS) の原理は、中性子線分光の分野で大きな役割を果たした Brockhouse によって考案、導入された中性子の分光装置を基

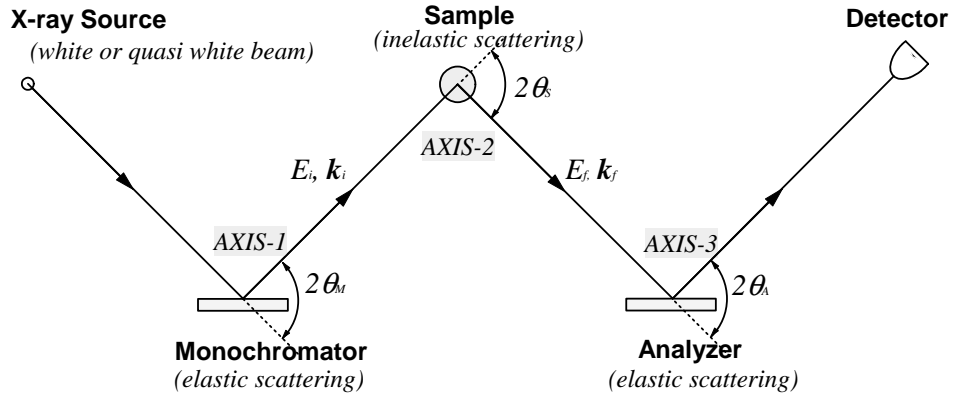


Fig. 2.3 一般的な三軸スペクトロメータの原理

三軸はそれぞれ、モノクロメーター (AXIS-1)、サンプル (AXIS-2)、アナライザー (AXIS-3) に対応する。

盤とする^{a)}。一般的な三軸スペクトロメータの原理を Fig.2.3 に模式的に示した。

1 番目の軸はモノクロメーター結晶の回転軸 (AXIS-1) であり、光源からの白色または準単色 X 線ビームはここで、Bragg 反射 (Bragg 角 θ_M) によって X 線ビームの中から特定のエネルギーを抽出し、サンプルへと出射させる。モノクロメーター結晶の回折条件により、サンプルに入射するプローブは単色化され、入射エネルギー、入射波数ベクトル (E_i, k_i) をもってサンプルに入射する。2 番目の軸 (AXIS-2) はサンプル位置にあり、入射プローブはサンプルにより、散乱角 $2\theta_S$ で非弾性的に散乱される。試料によって散乱され、エネルギーと波数ベクトルに分散をもつ入射プローブは 3 番目の軸 (AXIS-3) となるアナライザー結晶へ照射する。アナライザーは、1 番目の軸 (AXIS-1) と同様、ある特定のエネルギーと波数ベクトル (E_f, k_f) でプローブを Bragg 反射 (Bragg 角 θ_A) させて検出器に取り込ませる。スキャンは通常 Q 一定もしくは E 一定の下でおこなわれる。

ここで、背面反射配置 (θ_B が 90° 近傍) について注目してみると、モノクロメーターとアナライザーの相対的なエネルギーを Bragg 角の変更によって変えることは非常に困難となる。これは、後述するように ((2.3.3) 参照)、Bragg 角の変更によって完全背面反射角からのずれ角 ε が大きくなる向きでは幾何学的な理由によりエネルギー分解能を低下させてしまい、一方、 ε が小さくなる向きでは空間的な制約により、不可能となる。この困難さを克服するために、エネルギーの走査は角度変調ではなく格子定数を変調させることによっておこなうのが都合がよい。格子定数の変調は結晶の温度を変更することによって制御される。温度変化 ΔT による格子定数 d_h の相対的な変化量は、Bragg の法則 $E = hc/2d \sin \theta_B$ から次の関係をもつ。

$$\Delta E/E = -\Delta d_h/d_h = -\alpha(T) \Delta T \quad (2.1)$$

ここで、 $\alpha(T)$ は温度 T における熱膨張係数である。 $T \approx 300$ K の室温のシリコンで $\alpha = 2.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ したがって、モノクロメーターとアナライザーの相対的なエネルギー走査は 2 つの結晶のうちどちらかを変化させることによって達成される。ここで、アナライザーの温度を走査させる場合を考えたとき、大きな立体角をもつアナライザー結晶を安定

^{a)} 三軸スペクトロメーターは非弾性散乱の目的で考案されたが、5 章のように格子定数の決定にも用いられる。

に温度変化させることは容易ではないし、さらにアナライザー結晶は複数設置されているので、都合の良い選択ではない。したがって、ここではアナライザー結晶の温度は固定し、モノクロメーターの温度を走査させる。また、本高分解能非弾性散乱実験では、分解能を維持するため幾何学的な寄与を一定にする必要がある。つまり、Fig.2.3 の第 1 軸 (モノクロメーター) と第 3 軸 (アナライザー) の幾何学的配置は、エネルギー走査時等しくなる。例えば、モノクロメーターとアナライザーの温度差 $\Delta T = 1 \text{ K}$ は、22 keV のエネルギーでは 56 meV のエネルギーシフトに対応する。分解能 $\Delta E/E \approx 10^{-7} - 10^{-8}$ 得るための最小エネルギーステップは、モノクロメーターとアナライザーの両結晶の温度を mK もしくは sub-mK の精度で制御することで達成されることになる。

2.2.2 相補的な高分解能分光法

X 線の結晶光学系を用いた meV 分光は完全結晶を用いて達成され、大きく分けて二通りの方法が存在する。ここでは、これらについて整理する。

1. Bragg 角がほぼ 90° に近い背面反射を用いる
2. 低次の非対称反射と高次の高角反射を組み合わせる

前者の場合、1 回反射のみで達成され、シンプルで反射率の損失が少ない。その一方で、Bragg 角がほぼ 90° であることから分かるように入射 X 線と反射された X 線との空間的な分離に十分な距離^{b)}が必要となり、試料空間が手狭になる。そのために複雑で大掛かりな分光装置を組む必要がある。後者の場合は、複数の結晶光学系を組むことにより、1 回反射に比べてフラックスの損失が大きい。その一方で、光学系の組み方によっては X 線を直列 (in-line) 型にできる利点がある。また、非対称反射の複数利用により裾成分の落ちた装置関数を得ることができる点等がある。

SPring-8 における高分解能 X 線非弾性散乱ビームラインでは、上記 1、2 の両光学系を用いて光学素子が組まれている。IXS においては 1、NRIXS は 2 の光学系を採用している。1、2 の方法は、本論文の第 3、4 章と第 5 章の測定手段としてそれぞれ用いている方法である。ここからは、IXS 手法における光学系について論じ、NRIXS については、第 5 章の中で触れる。

2.2.3 一回背面反射による高分解能分光法

この方法は 3 軸スペクトロメータを基本としているが、前述したように高いエネルギー分解能が要求されるのでモノクロメーターやアナライザーは結果的に次のような方法がとられる。

^{b)} Bragg 角 θ_B の $\pi/2 \text{ rad}$ からのずれを $\delta\theta = \pi/2 - \theta_B$ として定義する。例えば簡単な計算から $\delta\theta = 0.3 \text{ mrad}$ ($\approx 0.02^\circ$) の場合、結晶から 10 m の距離をとることによって入射 X 線と回折 X 線との間に $10 \text{ m} \times 2 \delta = 6 \text{ mm}$ の空間的な分離が可能となる。(例えば、BL35XU の水平アームが 10 m 必要な理由)

	Single Bounce Crystal Mono.	Multi Bounce Crystal Mono.
Number of Crystals	Single	Multi
Backscattering	Very Close to θ_B 90°	Close to θ_B 90°
Flux after Mono.	High	Lowering
Scan	Temperature Change	Crystal Rocking
Sample Space	Limited	Free
Reflecion	Si(n n n) etc.	Optional
IXS Spectrometer Geometry	~ 180° Backreflection	In-line
Temperature Regulation	mK Control	mK Control

Table 2.2 一回反射と複数反射による meV、sub-meV IXS 分光の特徴

1. 完全結晶を用いた高次の Bragg 反射
2. Bragg 角がほぼ 90 ° に近い背面反射配置をとる
3. エネルギー走査は、結晶の角度回転ではなく温度制御による

3 は、ゴニオメーターの機械的な回転よりも温度変化の方が高い精度でエネルギー走査することが可能であることによる。また、エネルギーによって反射ビームの位置が変化しないので、直後の光学系を固定できるという利点をもつ。実際は、2 つの結晶の間の相対的な温度を変化させ、つまり相対的な格子定数を変化させることによっておこなう。したがって、分光器の性能を十分発揮するためには温度制御をどれだけ高い精度で行うことができるかという点と深い関係をもつ。ここで、注目するのは $\Delta E/E \simeq 10^{-7} - 10^{-8}$ の分解能を得るには mK の精度で制御する必要性があり、実際の測定では、1 mK 以下のステップで温度制御が行われている。

2.2.4 複数回反射による高分解能分光法：ネスティト型の高分解能結晶光学素子

背面反射配置とは別に、モノクロメーターのエネルギー走査が可能なネスティト型の高分解能結晶光学素子がある。APS の X 線非弾性散乱ビームラインは、この方法を採用している。特定のエネルギーを利用できる点でメリットがあり、特定のエネルギーを走査する必要がある場合など、特に核共鳴散乱では一般的に用いられる。もともと APS の X 線非弾性散乱ビームラインは核共鳴散乱と直列に配列し光源を共用している（タンデム構成）であった。この方法と背面反射配置 (single backscattering) の相違について後ほど述べる。

ネスティト型の高分解能結晶光学素子を用いた方法は、アンジュレーター光の角度拡がり ($\sim 10 \mu\text{rad}$) を非対称カットされた結晶を利用することにより低減させ、コリメートされたビームを利用する方法である。このとき、角度拡がりを $\sim 1 \mu\text{rad}$ 以下にすることができれば、Bragg 角は 50 mrad ($\sim 3^\circ$) 程度小さくすることができ、幾何学的な寄与を小さくすることができる。この場合、エネルギー走査は、ビームの出射方向、出射位置を大きく変えることなくチャンネルカット結晶を μrad スケールで回転させることで達成できる。この方法のメリットはビームの進行方向を前方固定できる直列 (in-line) 型となるの

で、サンプル位置での入射ビームと反射ビームとの間の空間的な制約がなく装置を集約できる点である。一方、1 回反射と比較したときのデメリットは、積分反射強度の低下や温調設備の複雑化が挙げられる。しかしながら、両方法を採用したとしても、モノクロメーターとアナライザーの温度は、極めて精密に制御される必要がある。

2.2.5 背面反射配置の研究に関するこれまでの歴史的背景

ここでは、高分解能分光システムとしてキーポイントとなる背面反射配置のこれまでの歴史的背景について触れる。

Sachs と Weerts [3] は、X 線背面反射 (X-ray Bragg Backscattering) が精密測定にとって重要な役割を果たすことを最初に指摘した。彼らは、Bragg 回折を散乱角 180° 近くで行い、結晶の格子定数と格子歪みを精密に測定した。

中性子非弾性散乱の分野における背面反射配置の研究は、1965 年、Bottom [4] や Maier-Leibniz [5] の先駆的研究によって開始されはじめた。彼らは、背面反射配置の重要性を指摘し、高分解能中性子非弾性散乱スペクトロメーターを建設した。この測定法は、1970 年代になって 1 ppm 精度での格子定数の相対変化が可能な X 線背面反射分光装置が利用可能になったことにより、実験技術が向上し [6, 7]、非常に高精度での格子定数の測定がおこなわれた [8, 9]。この時期の X 線非弾性散乱への適用は、回転対陰極 X 線発生装置からでは大幅な強度不足により、十分な実験はおこなわれていない [10]。

シンクロトロン放射光の登場に伴い、W. Graeff と G. Materlik [11] によって高効率の高分解能 X 線背面反射が実証された。非弾性散乱用の分光器としては、1983 年、Dorner、Burkel、Peisl [12] によって、ドイツ HASYLAB (Hamburger Synchrotron Labor) の DORIS-STORAGE RING を利用して初めて開発された。利用されたビームライン (INELAX) は、Wiggler 挿入光源をもち、背面反射配置をとった球面型のモノクロメーターとアナライザーを採用し、15 meV 程度の分解能を達成させた。シンクロトロン放射光を利用した初めてのフォノンの観測が報告されたのは 1987 年であり、INELAX を利用しておこなわれた [13, 14]。このスペクトロメーターは高分解能 X 線非弾性散乱では先駆的なものであるが、光源のビーム広がり、強度、結晶の不完全性などの点から、10 meV 以上に分解能を向上させることは不可能であった。

その後、ESRF (France) のアンジュレータービームラインに、分解能 3 meV (ID28) と 1.5 meV (ID16) をもつ高分解能 X 線非弾性散乱用のスペクトロメーターが Sette らによって建設された [15–17]。さらに、APS (USA) 放射光施設では、Alp らによってネスティッド型のモノクロメーターを採用した高分解能 X 線非弾性散乱スペクトロメーター (13ID) が建設された [18–20]。2001 年、SPring-8 (Japan) においても、Baron らによって同様の研究目的をもつビームライン (BL35XU) が完成した [21, 22]。高分解能 X 線非弾性散乱実験施設として現在稼働しており、幅広い研究分野を背景にもつ多くのユーザーによって精力的な研究が進められている。高分解能 X 線非弾性散光系の初期の状況については、文献 [23] で通覧できる。また最近の解説記事として文献 [24] が挙げられる。

2.3 ビームライン主要光学システム

本節以後は、ビームラインの主要光学システムについて述べる。光源から検出器に入るまでの間にシンクロtron光が関わる各主要光学素子について以下、順を追って説明をおこなう。電子蓄積リングとビームラインの配置について Fig.2.4 に示す。シンクロtron放射光は、蓄積リング収納部の遮蔽壁（遮蔽窓）を通して実験ホール内に設けられた実験ハッチに導かれる。光源に近いビームラインのフロントエンド部では、実験に不要で邪魔になるエネルギー領域が取り除かれる。

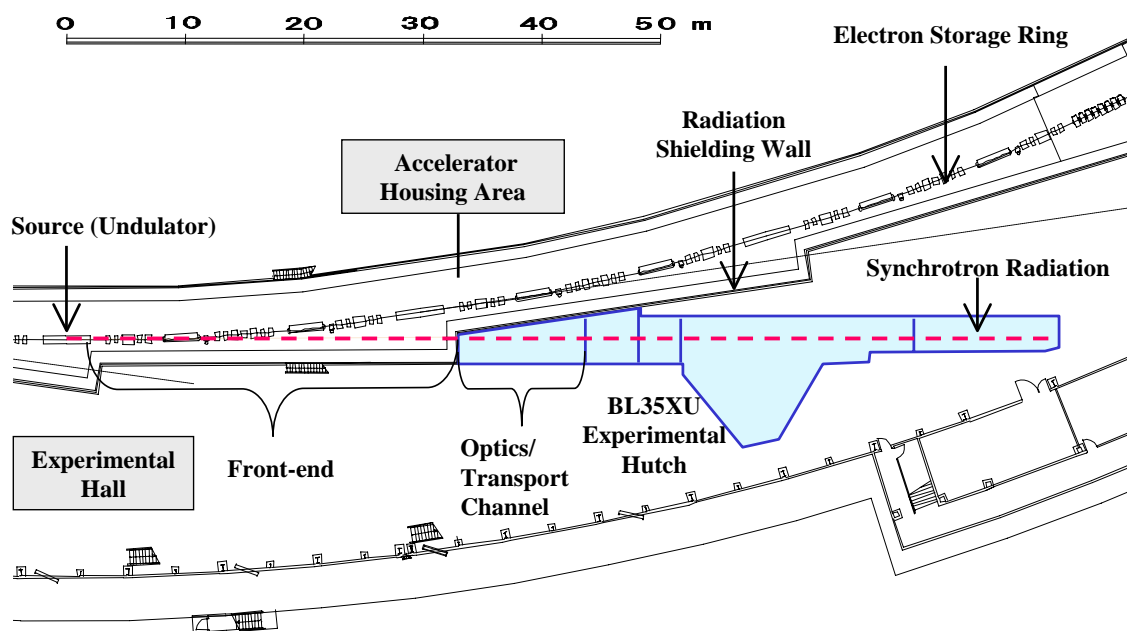


Fig. 2.4 SPring-8 の高分解能X線非弾性散乱ビームライン (BL35XU) の構成

蓄積リング棟上から見た BL35XU 付近の様式図。蓄積リングの直線部に設置された 4.5 m 長の真空封止アンジュレーターがX線光源となる。点線はシンクロtron光を示す。フロントエンド後方に示した領域が BL35XU 実験ハッチである。主要光学素子のコンポーネントはここに置かれ、実験はすべてこのハッチ内の装置を外部から制御することによって行われる。

ビームラインの主要光学システムについての模式図を Fig.2.5 に示した。アンジュレーター光源から放射されたバンド巾 ~ 150 eV のビームは、光学ハッチ (Optics Hutch) にセットされた高熱負荷二結晶モノクロメーターにより熱フィルターがかけられ ~ 3 eV まで分光される。NRS-1 Hutch、NRS-2 Hutch は、第 5 章で説明する核共鳴非弾性散乱実験用のハッチである。これらのハッチは、高分解能X線非弾性散乱実験の利用の際には使用されず真空パスにより通過するのみである。アナライザーハッチ (Analyzer Hutch) は、試料散乱ステージと散乱アーム、アナライザーが設置されており、背面反射後に戻ってきたビームはこのハッチにおいてエネルギー解析と集光がおこなわれる。最後尾の背面反射ハッチ (Backscattering Hutch) には高分解能を達成するため背面反射結晶が設置されており、ここで 0.8 meV まで分光される。最終的にアナライザーを含めた装置全体のエネルギー分解能は 1.5 meV となる。尚、背面反射ハッチには、ビームを絞るための集光ミラーが設置されている。次に、各主要光学システムについて詳述する。

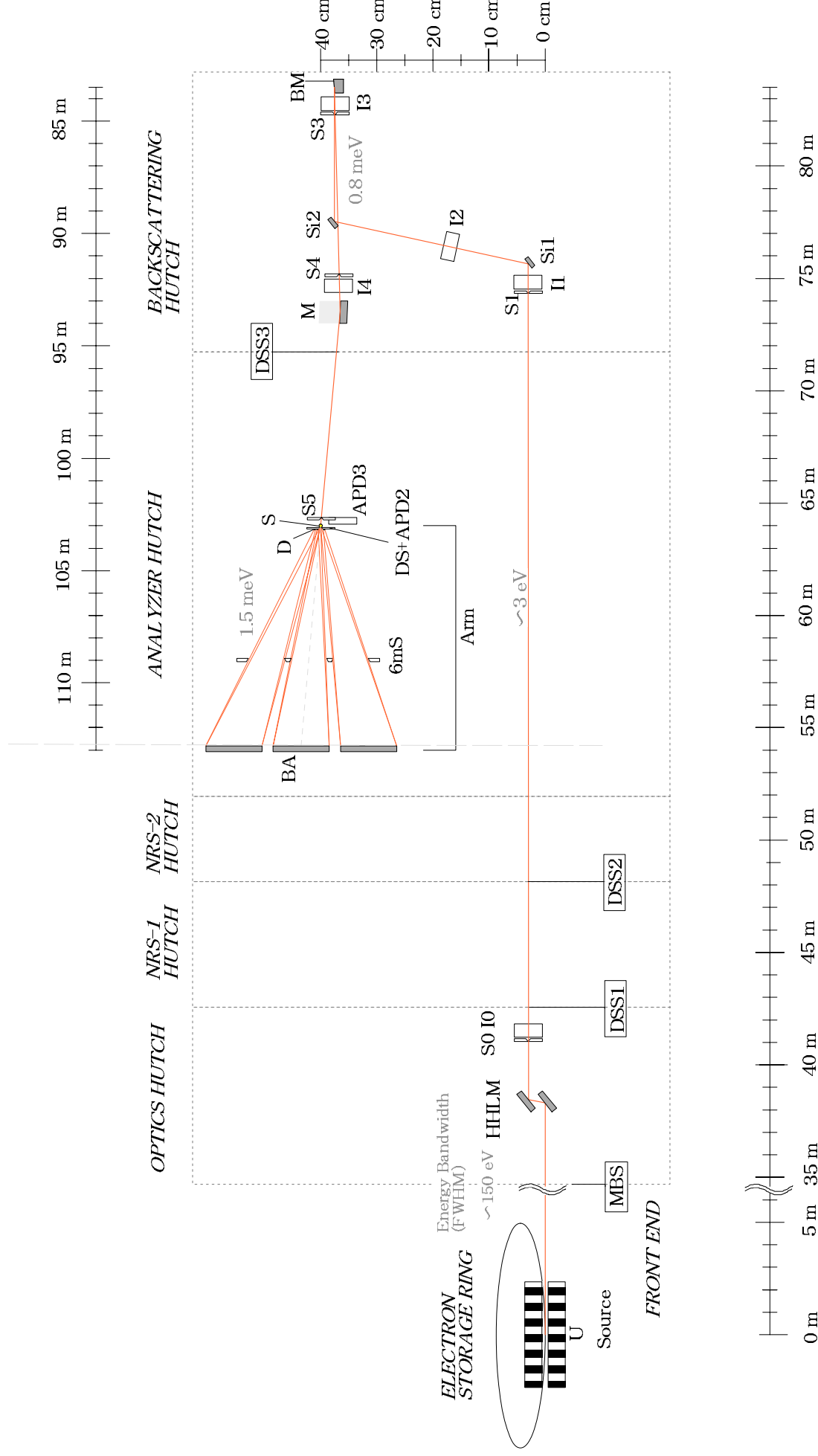


Fig. 2.5 SPring-8の高分解能X線非弾性散乱ビームライン (BL35XU) の光学系
縮小率 (水平方向 = 1:250、垂直方向 = 1:10) . 水平方向の目盛は光源からの距離、垂直方向の目盛は各ハッチを表す . E = 21.748 keV について示す . U: アンジュレーター, HHLM: 循環型液体窒素冷却高熱負荷二結晶モノクロメーター, S: スリット, I: イオンチャンパー, Si1 and Si2: オフセットをつけるための (+) 配置 Si(111) 二結晶モノクロメーター, BM: 射入射配置背面反射結晶, M: ベントシリンドリカルミラー, APD3: 入射ビーム強度モニター, S: 試料位置, DS: 検出器スリット, APD2: 散乱ビーム強度モニター, Arm: 水平面内 10 m 長 2θ アーム, 6mS: 観音扉型スリット, BA: 12 素子球面アナライザー結晶, D: 12 素子 CdZnTe 検出器, MBS and DSS: メインビームシャッター、下流ビームシャッター .

2.3.1 挿入光源

本研究で用いる高輝度の放射光は、挿入光源 (Insertion Device: ID) とよばれる装置を用いることによって得ることができる。ここでは、ID の特性について簡単にまとめる。

ID は蓄積リングの直線軌道上に設置されるもので、この周期磁場を通過する際、電子は各蛇行運動において制動放射を放つ。アンジュレータでは別々の偏向運動の放射光が干渉し、その結果エネルギースペクトルにシャープなピークが、複数生じる。これらのピークの光子エネルギーはアンジュレータの上下間の磁石間距離 (ID-gap) を変え、電子が感じる磁場強度を変えることによって変調可能となる。ここで、 n 次光の波長 λ_n 、磁場の最大値 B_0 、磁場の周期数 N 、磁場の周期長 λ_u として

$$K = 93.4 B_0(T) \lambda_u(m) \quad (2.2)$$

という量を導入する。 K は偏向定数 (または K 値) とよばれ、挿入光源の磁場の強さをあらわす無次元変数であり、挿入光源を特徴づける 1 つの要素である^{c)}。

K 値を用いて n 次の高調波の波長 λ_n は(2.3) 式であらわされる。

$$\lambda_n = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2 n} \left(1 + \gamma^2 \theta^2 + \frac{K^2}{2} \right) \quad (2.3)$$

ここで、 $\gamma = \varepsilon/mc^2 = 15,656$ (ε : SPring-8 蓄積リング内の電子エネルギー (8 GeV)、 mc^2 : 電子の静止エネルギー (=511 MeV))、 n : n 次の高調波、括弧内の第 2, 3 項はそれぞれ、観測点における角度拡がり^{d)}と周期的偏向による red シフトであり、いずれも doppler 効果による補正をあらわす。

また、放射光のエネルギー E [keV] と蓄積リング内の電子のエネルギー ε [GeV]、偏向定数 K 、アンジュレータ周期長 λ_u との間には、実用的な式として次の関係式が成立する。

$$E [\text{keV}] = 0.950 \frac{\varepsilon^2 [\text{GeV}]}{(1 + K^2/2) \lambda_u [\text{cm}]} \quad (2.4)$$

単一電子のスペクトル強度は、放射光の干渉効果により約 N^2 倍になり、また、アンジュレータからの放射スペクトルのバンド幅 (FWHM) は N^{-1} 倍になる。アンジュレーターによる準単色光のエネルギー分解能は次式で与えられる^{d)}。

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{nN} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2.5)$$

ビームの角度拡がり θ_{FWHM} は、固有の角度拡がり γ^{-1} ^{e)} よりもかなり小さくなる。

$$\theta_{\text{FWHM}} \simeq \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{1 + K^2/n}{nN}} \quad (2.6)$$

BL35XU の挿入光源 (ID35) は、磁場の周期長 $\lambda_u = 3.2$ cm、周期数 $N = 140$ 、全長 $L = 4.5$ m をもつ SPring-8 標準の真空封止^{f)}アンジュレータである。ID-gap は 8 ~ 50

^{c)} $K \approx 1$ Undulator: 干渉性, $K \gg 1$ Wiggler: 非干渉性

^{d)} ただし、周期数 $N \geq 500$ では、蓄積電子のエネルギー拡がり ($2\Delta E_e/E \sim 0.2\%$) がエネルギーバンド幅の限定要因となる

^{e)} γ^{-1} : 蓄積リング固有の角度拡がり (= 63.587 μrad (SPring-8において))

^{f)} 永久磁石配列を真空チャンバー内に組み込むことにより磁石列ギャップを狭くし、電子ビーム軸上の磁場を強くする装置技術

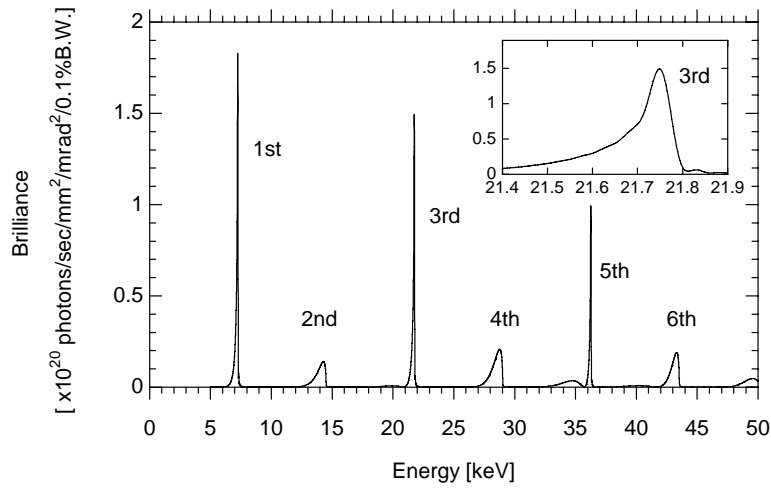


Fig. 2.6 BL35XU アンジュレータからの放射光のスペクトル (計算値)

輝度(ブリリアンス)による表示．挿入光源：SPring-8 標準真空封止アンジュレータ、ギャップ：11.54 mm、エネルギー：基本波 7.249 keV、第 3 高調波 21.748 keV (本研究で利用する Si(11 11 11)背面反射のエネルギーに相当)．蓄積電流：100 mA．スペクトルは 計算ソフト SPECTRA [25] を用いた計算結果．挿入図は、第 3 高調波のスペクトル近傍を拡大したもの．

mm までの間で変更可能で、このとき 1 次光 4.5 ～ 19 keV、3 次光 13.5 ～ 57 keV の間でのエネルギー変調が可能となる。本研究では、後述する Si(11 11 11) 背面反射によって高分解能を達成させる。これはエネルギー 21.7478 keV に相当し、以下このエネルギーの放射光スペクトルについて簡単に触れておく。アンジュレータからの放射光スペクトルを Fig.2.6 に示した。BL35XU に設置されている SPring-8 標準アンジュレータでは 基本波で 21.8 keV のエネルギーが出せないなので、3 次の高調波を用いる。このとき、ID-gap は 11.54 mm, 最大磁場 $B_0 = 0.60242$ [T], $K = 1.8005$ となる [26]。また、エネルギー分解能 $\Delta E/E \sim 1/nN = 2.38 \times 10^{-3}$ より、エネルギーバンド巾 $\Delta E = 51.8$ eV。さらに、電子ビームのエネルギー拡がり $2\Delta E_e/E \sim 0.2\%$ より、 $2\Delta E_e = 43.5$ eV。以上から、全体のアンジュレータ光からのエネルギー拡がりはこれら 2 つの畳み込みで与えられて、 $\Delta E_{\text{tot}} = 68$ eV (FWHM) となる (Fig.2.6 の挿入図の最大半値巾)。また、水平方向と垂直方向の実効的ビーム拡がりはそれぞれ $\Sigma_{x'} = 13$ 、 $\Sigma_{y'} = 4.5 \mu\text{rad}$ となる。

2.3.2 高熱負荷二結晶モノクロメーター

高熱負荷二結晶モノクロメーターの目的は、アンジュレータからの準単色光 (pink beam) のエネルギー幅をメインモノクロメーターの手前で落とし、不要な熱を除去することにより、前置モノクロメーターとしての役割を果たす。具体的には、前置モノクロメーターは結晶に対する入射角を変えることにより、広いエネルギー帯を分光素子の交換無しで走査できる機構と放射光による熱負荷を吸収し、熱歪みを低減させるための効率的な結晶冷却システムをもつ。

エネルギー幅に関して、平行配置 Si(1 1 1) 二結晶配置を用いていることにより、分解能 $(\Delta E/E)_{\text{cryst}} \simeq 1.33 \times 10^{-4}$ を達成できる。したがって、高熱負荷二結晶モノクロメーター出射後のエネルギー幅は、例えば 22 keV の場合 $\Delta E \simeq 3.0$ eV (FWHM) となる。

結晶の冷却については、放射光吸収による熱の流入が徐熱や輻射による冷却と等しくなる必要がある。これは、温度上昇に伴って格子面間隔が変化 ($\alpha \Delta T = \Delta d$) したり熱歪による格子面の広がる ($\Delta \theta$) ことを考えれば明らかである。また、第一、第二結晶の不整合により、波長ドリフトが生じると強度損失につながる。熱歪による結晶への影響は次式であらわされる。

$$\Delta \theta \propto Q \left[A \left(\frac{\alpha}{k} \right) + B \left(\frac{\alpha}{h} \right) \right] \quad (2.7)$$

ここで、 Q は単位面積あたりの熱フラックスパワーで、 α は熱膨張係数 (Fig.2.7)、 k は熱伝導率 (Fig.2.8)、 h は結晶と冷却系との間の熱交換係数、 A, B は冷却システムに依存する定数である。解決策としては、(2.7) から、熱歪は、熱膨張係数 α に比例し、熱伝導率 k に反比例するので、 α/k を最小にすること、冷却系との接触面積を増やしたり照射パターン密度を小さくして α/h を小さくすることが必須となる。この前置モノクロメータは、循環型液体窒素冷却システムによって間接冷却される。Fig.2.7 の熱膨張係数を考えれば分かるように $T \sim 120 \text{ K}$ での利用が理想的であり、循環型液体窒素冷却システムとヒーターによる精密温度制御によって高熱負荷モノクロメータに課せられる条件をクリアしている。また、この二結晶モノクロメータは、Bragg 角によって出射位置を変えない定位置出射型 (Fig.2.9) で作動し、準単色光に対して 30 mm 上に同一方向に出る。

$$y = AB = \frac{h}{2 \sin \theta_B} \quad (2.8)$$

$$z = OB = \frac{h}{2 \cos \theta_B} \quad (2.9)$$

二結晶モノクロメーターによるエネルギー分解能は次式 (2.10) により与えられ、幾何学的寄与 (光源おびスリットによるビームの角度拡がり) $\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\text{geom}}$ と結晶が本来もつ固

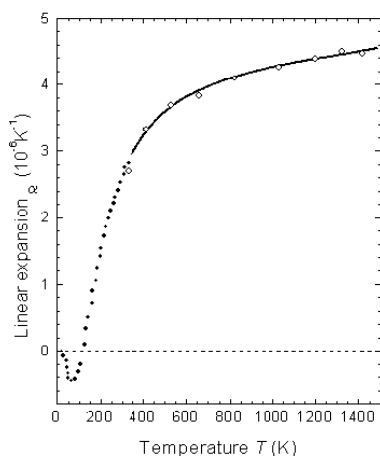


Fig. 2.7 シリコンの熱膨張係数 α [27]

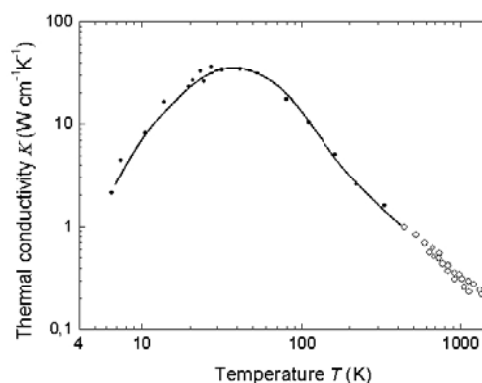
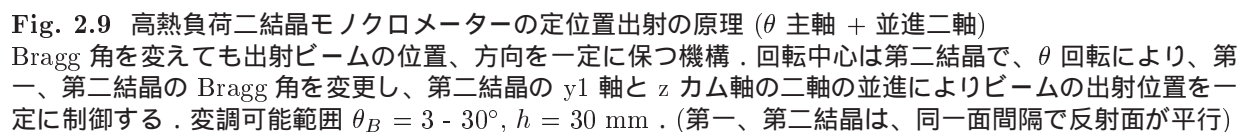


Fig. 2.8 シリコンの熱伝導率 k [28]


$$\begin{aligned} \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{geom}}^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{cryst}}^2} \\ &= \sqrt{\left(\Delta\theta_{\text{source}} + \Delta\theta_{\text{slit}}\right)^2 \cot^2\theta_B + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{cryst}}^2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.3.3 背面反射モノクロメーター

1. 結晶の受け入れ角を大きくすることによって高次の反射の反射効率を低下させない
2. 分解能に影響を及ぼす幾何学的な寄与を最小にする

$$\omega_D = \left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\text{cryst}} \tan \theta_B \quad (2.11)$$

与えられる。また、項目 2 の幾何学的な寄与は、ビームがもつ有限の角度拡がり $\Delta\theta_{\text{beam}}$ によってもたらされる。全体の分解能^{g)}は、 ω_D と $\Delta\theta_{\text{beam}}$ の畳み込みとして見積もられ、

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{tot}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{cryst}}^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{geom}}^2} = \sqrt{\omega_D^2 + \Delta\theta_{\text{beam}}^2} \cot \theta_B \quad (2.12)$$

上式から明らかなように、全分解能を結晶それ自身が本来もつ固有のエネルギー分解能で与えるためには、結晶の受け入れ角は入射ビームの角度拡がりよりも十分大きくする必要がある。しかしながら、一般的に Darwin 幅は、極めて小さい値である。通常の Bragg 反射では $\cot \theta_B \approx 1$ であり、ここで我々が要求する高分解能は、 $\Delta E/E \sim 10^{-8}$ であるので、このとき、 ω_D は 10^{-8} rad の受け入れ角度幅 (angular acceptance) しかもたない。これは、アンジュレーターからのビームがもつ有限の角度拡がり $\sim 10 \mu\text{rad}$ に比べて 3 桁も小さく、このような条件での反射配置では目的とする分解能を得ることは不可能である。仮に、この条件で利用した場合、高いエネルギー分解能を維持したままでは、反射されるフォトン数が劇的に減少することになる。しかし、Bragg 角に注目し、 $\theta_B \rightarrow \pi/2$ に近づけることによって、受け入れ角度幅を 3 桁も上げることも可能になってくる。Bragg 角 θ_B を 90° 近傍まで近づけると (2.11) 式より ω_D を大きくすることができ $\Delta E/E$ を減少させることが可能となる^{h)}。例えば、 $\theta_B = 89.95^\circ$ の背面反射を X 線非弾性散乱実験において利用する場合、(2.11) 式より、 $\tan \theta_B \approx 1000$ となる。目的とするエネルギー分解能 $(\Delta E/E)_{\text{cryst}} \simeq 10^{-8}$ を得るためには、 $\omega_D \simeq 10^{-5}$ rad となり、もし入射ビームの角度拡がりを $10 \mu\text{rad}$ と同程度にすることが可能ならば、要求する高分解能を達成できることになる。幸い、このサイズは第三世代放射光源によってもたらされ、高分解を維持したままフォトンの反射強度を低下させることがなく分光素子としての利用が可能となる。

結晶は、(nnn) 反射用に切り出されているので、反射次数を変えることで、必要とするエネルギー分解能で利用することが可能となる。この際、アンジュレーターギャップをはじめ、光学システムの再調整を必要とする。Table 2.3 に禁制反射除いた次数 $n = 4 - 16$ までの Si(n n n) の高次反射におけるシリコンの結晶固有の背面反射特性 ($T = 300 \text{ K}$) について示した。(附録A) で述べたパラメータについてまとめている。

入射エネルギーを上げることで分解能 $(\Delta E/E)_{\text{crys}}$ が向上し、エネルギー巾 $(\Delta E)_{\text{crys}}$ は小さくなっていく。ビームの角度拡がり ($\sim 12 \mu\text{rad}$) に対して、結晶の受け入れ角 ω_D が大きくなっていないと結晶本来がもつ特性以外の寄与が大きくなることになる。また、エネルギーを上げることで、結晶の吸収が大きくなり反射率 R は低下する。これは、消衰距離 Λ_{ext} が吸収距離 ℓ_{abs} に近づくことと同等である。 Λ_{ext} は ℓ_{abs} に対して十分小さくなっている必要があるが、高エネルギーではこの関係が崩れるので脚注 g) の中の式に示したよう

^{g)} 全体のエネルギー分解能は、厳密には結晶それ自体の回折による寄与 $(\frac{\Delta E}{E})_{\text{cryst}}$ 、幾何学的な寄与 $(\frac{\Delta E}{E})_{\text{geom}}$ 、結晶の吸収による寄与 $(\frac{\Delta E}{E})_{\text{abs}}$ で与えられ、

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{tot}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{cryst}}^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{geom}}^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{abs}}^2}$$

高エネルギー、特に 30 keV 以上では上記第 3 項の寄与が顕著になる。30 keV 以上の高エネルギー用高分解能結晶分光素子としてシリコンは適さない。

^{h)} ここで、この近似は $\theta_B \rightarrow \pi/2$ で $\tan \theta_B$ が発散することから分かるように、極限まで近づけるともはやこの近似は成り立たない。(2 波近似の破綻)

Reflection	E	d_{hkl}	Γ	F_0	F_H	$(\Delta E/E)_{\text{crys}}$	ΔE_{crys}	ω_D	Λ_{ext}	ℓ_{abs}	R	$\Delta T/\Delta E$
Si (n n n)	(keV)	(Å) [T=300K]		(electrons)	(electrons)		(meV)	(μrad)	(μm)	(μm)	(%)	(mK/meV)
(4 4 4)	7.9082	0.78391	1.37628×10^{-7}	(114.086, 2.7365)	(-34.7034, -2.2641)	4.78×10^{-6}	37.9	25400	5.2	66	92	49.3
(5 5 5)	9.8851	0.62713	8.80818×10^{-8}	(113.5699, 1.7808)	(-16.6844, -0.9365)	1.47×10^{-6}	14.6	4883	13.6	127	83	39.5
(7 7 7)	13.8393	0.44795	4.49397×10^{-8}	(112.9620, 0.9207)	(7.6552, 0.3644)	3.44×10^{-7}	4.8	1142	41	345	80	28.2
(8 8 8)	15.8163	0.39195	3.44070×10^{-8}	(112.7738, 0.7067)	(7.5563, 0.3311)	2.60×10^{-7}	4.1	865	48	513	85	24.7
(9 9 9)	17.7933	0.34840	2.71858×10^{-8}	(112.6308, 0.5595)	(3.8009, 0.1516)	1.03×10^{-7}	1.8	339	107	729	75	22.0
(11 11 11)	21.7474	0.28506	1.81983×10^{-8}	(112.4312, 0.3770)	(-1.9545, -0.0636)	3.56×10^{-8}	0.77	119	255	1323	69	18.0
(12 12 12)	23.7245	0.26130	1.52920×10^{-8}	(112.3598, 0.3185)	(-1.9613, -0.0579)	3.00×10^{-8}	0.71	100	277	1707	73	16.5
(13 13 13)	25.7015	0.24120	1.30299×10^{-8}	(112.30912, 0.2735)	(-0.9685, -0.0261)	1.26×10^{-8}	0.32	42	608	2154	57	15.2
(15 15 15)	29.6556	0.20904	9.78687×10^{-9}	(112.2125, 0.2109)	(0.4435, 0.0104)	4.34×10^{-9}	0.13	14	1533	3223	40	13.2
(16 16 16)	31.6326	0.19598	8.60174×10^{-9}	(112.1784, 0.1887)	(0.4094, 0.0091)	3.52×10^{-9}	0.11	12	1771	3842	41	12.3

Table 2.3 Si(n n n) の高次反射におけるシリコンの結晶自身に固有の背面反射特性 (T = 300 K)

(n = 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 15, 16) について記した、E: 回折条件を満たすエネルギー、 d_{hkl} : 格子定数、 $\Gamma = r_e \lambda^2 / \pi V$: ガンマ係数、 $F_0 = (F'_0, F''_0)$: 結晶構造因子(O方向) $F_H = (F'_H, F''_H)$: 結晶構造因子(H方向) $(\Delta E/E)_{\text{crys}}$: 結晶がもつ固有のエネルギー分解能、 ΔE_{crys} : 結晶がもつ固有のエネルギー幅、 ω_D : 結晶の受け入れ角 (Darwin 幅)、(ここでは、 $\varepsilon = \pi/2 - \theta_B = 0.3 \text{ mrad}$ の背面反射の値について示した)、 Λ_{ext} : 消費距離、 ℓ_{abs} : 吸収距離、R: ピーク反射率、 $\Delta T/\Delta E$: 単位エネルギーに対する温度の変化量 ($= 1/(\alpha(T) \cdot E)$), ここで $\alpha = 2.59 \times 10^{-6} [1/\text{K}]$ とした). 注) 実際の分光素子としての使用の際には、ビームの角度拡がりや吸収の寄与が係わるので、それに応じて表の値からずれる.

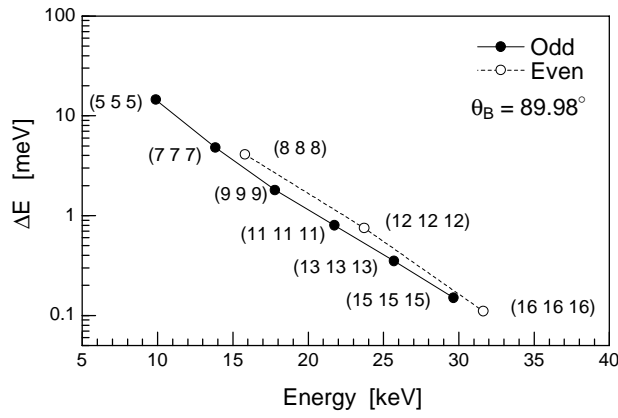


Fig. 2.10 Si(n n n) 反射の光子エネルギーに対する結晶がそれ自身もつ固有のエネルギーバンド幅 ($E = 10 - 30$ keV) $T=300$ K, Bragg 角 $\theta_B=98.98^\circ$, Odd: n 奇数, Even: n 偶数反射. $n = 5 \sim 16$ で禁制反射である $n = 6, 10, 14$ は省略した. (縦軸は対数表示)

にエネルギー分解能は、結晶によるX線の吸収が限定要因になってくる (特に $E = 30$ keV 以上で顕著になる)。したがって、入射X線エネルギーを上げさえすれば分解能が良くなるというわけにはいかない。さらに、入射X線エネルギーを上げることは、フォトンフラックスの低下につながるため、エネルギー分解能とフォトンフラックスのについて適当なところで折り合いをつける必要がある。

また、Fig.2.10 に入射X線エネルギーと、回折X線のエネルギー巾の関係について示した。Fig.2.10 で示すように分光結晶によるエネルギー幅は、偶数反射よりも奇数反射の方がより小さくなる。これは、 (hhh) タイプのシリコン反射面について考えると、結晶構造因子 $F_H(hhh)$ が次式のように奇数反射で小さくなることによる。

$$F_H(hhh) \propto \begin{cases} 2f & (h : \text{even}) \\ \sqrt{2}f & (h : \text{odd}) \end{cases} \quad (2.13)$$

さらに、エネルギー分解能に及ぼす幾何学的な効果は、二次の項まで取り入れると (2.14) 式で与えられる。ここで、Bragg 角の 90 度からのずれ ε_0 とビームの角度拡がり $\Delta\varepsilon$ との大きさの関係から、(2.15) 式で近似できる。(Fig.2.11 参照)

$$\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\text{geom}} = \tan \varepsilon_0 (\Delta\varepsilon) + \frac{(\Delta\varepsilon)^2}{2 \cos^2 \varepsilon_0} \quad (2.14)$$

$$\simeq \begin{cases} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon & (\varepsilon_0 \geq \Delta\varepsilon) \\ (\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon)^2 / 2 & (\varepsilon_0 \leq \Delta\varepsilon) \end{cases} \quad (2.15)$$

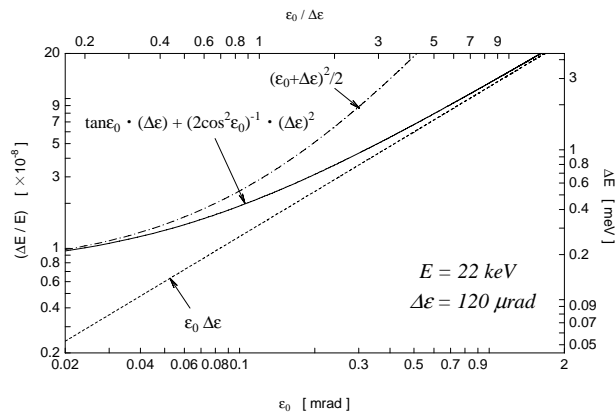


Fig. 2.11 エネルギー分解能に及ぼす幾何学的な効果
完全な背面反射配置からのずれ ε_0 (mrad) に対する分解能とバンド幅．ここで、エネルギー $E = 22$ keV、回折幅 $\Delta\varepsilon = 120$ μ rad とする場合について ε_0 がエネルギー分解能に及ぼす依存性について示した。(実際、 $\Delta\varepsilon$ は ε_0 によって変化する)

2.3.4 斜入射配置背面反射モノクロメーター

斜入射配置背面反射モノクロメーターは、FZ (浮遊帯溶融) 法により精製された $\phi 4$ インチのシリコン単結晶インゴットから Fig.2.12 のように切り出された。水平面に対して 2.5° の傾斜面がつくられているのが特徴である。この斜入射配置 (inclined geometry) により、単位面積あたりにかかる X 線の熱負荷を低下させることが可能となる。したがって、局部的で不均一な熱膨張によって引き起こされる格子定数の変化、つまりモノクロメーターによる分解能悪化が抑えられる。そのため、垂直配置 (normal incidence) と比較して、利点は大きい。回折面は、(n n n) 面を用いるが、(1 $\bar{1}$ 0) 方向は鉛直方向から 12° 傾けて切り出されている。これは、背面反射に付随する同時反射を避けるための面内オリエンテーション操作であり、(2.4) 節でその必要性を説明する。Bragg 角は $\theta_B = 89.98^\circ$ 、非対称角

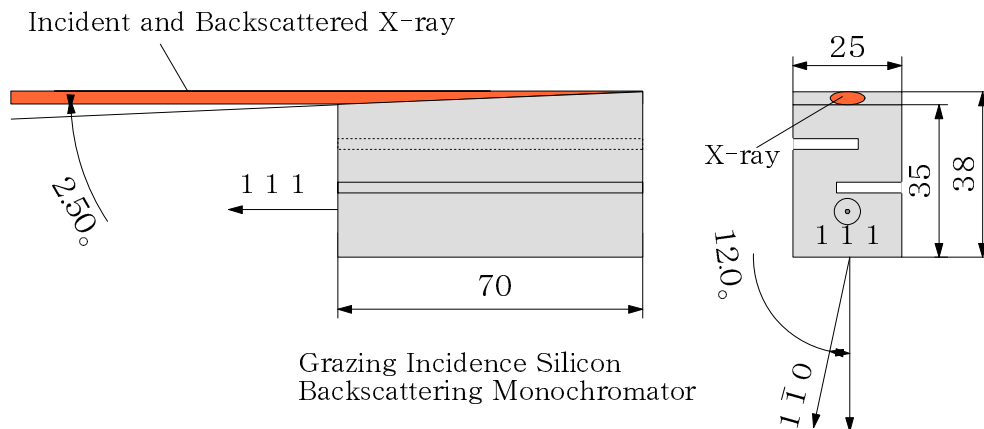


Fig. 2.12 斜入射配置背面反射モノクロメーターの略図
水平面に対して 2.5° の傾斜面がつくられている．入射 X 線は、(n n n) 面を用いるが、(1 $\bar{1}$ 0) 方向は、同時反射を回避するため鉛直方向から 12° 傾けて切り出されている．

は $\alpha = 87.5^\circ$ である。このとき非対称度は、 $b \simeq -\sin(\theta - \alpha)/\sin(\theta + \alpha) = -0.984 \simeq -1$ となる。背面反射配置の場合、結晶が本来固有にもつエネルギー分解能は非対称角 α にほとんど依存しない。なぜならば、 $b \simeq -\sin(\theta - \alpha)/\sin(\theta + \alpha) \rightarrow -1$ ($\theta_B \rightarrow \pi/2$) となるからであるⁱ⁾。また、結晶表面の平坦さと表面粗さはエネルギー分解能と集光サイズに影響を及ぼすため、結晶表面は無歪鏡面研磨により仕上げる。結晶には温度素子が直接取り付けられ、結晶温度を sub-mK の精度でモニターする。後述するように、エネルギー走査 (温度走査) は、この結晶温度を変調することによっておこなう。

2.3.5 集光ミラー

滑らかな表面を利用した X 線の全反射は、斜入射による反射鏡として利用され、ビームの集光と分光器の基本波に付随する高調波成分の除去という 2 つの役割をもつ。特に、ビームの集光により、サンプル位置でのビームサイズを極端に小さく絞ることができるので、微小試料や極限条件下での測定を可能にする。また散乱体積内の試料の不均一性を小さくし、試料環境の安定性を向上させることにつながる。

一般に、X 線領域のエネルギーにおける物質の屈折率は複素屈折率として

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.16)$$

($\delta : 10^{-5} - 10^{-6}$) として表される。ここで、実数と虚数は分散と吸収を意味し、

$$\delta = \frac{r_0 \lambda}{2\pi} \sum_{atoms} (Z_i + f'_i) N_i \quad (2.17)$$

$$\beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi} \quad (2.18)$$

ここで、 Z_i : 原子番号、 r_0 : 古典電子半径、 N_i : 単位胞当りの原子数、 f' : 原子形状因子の異常分散項(実数部)、 μ : 線吸収係数。

全反射は視射角 $\theta_M < \theta_c$ となる条件で起こる。ここで、 θ_c は臨界角とよばれ、吸収を無視すると ($\beta = 0$)、 $\theta_c \approx (2\delta)^{1/2}$ と見積もられ、物質の密度の平方根に比例し、高エネルギーになるにつれて小さくなる。 θ_c は一般に 数 mrad の値をもつ。

このため、通常ミラーの表面は吸収による多少のロスを犠牲にすれば、比較的大きな電子密度を得るため Au, Pt, Pd, Rh など、重元素でコーティングされる。その結果、全反射に対する臨界角 θ_c を大きくすることができ、ミラーの全長を短くすることが可能となる。これはミラーの勾配誤差に対する要求を緩めることができる。

ミラーの反射率は Fresnel 方程式で表示される。この関数は、臨界角を境に急速に減衰する。 θ_c は波長 (エネルギー) に依存するため、入射角は使用するエネルギーを考慮して、 θ_c よりも小さくしなければならない。これは、逆にみれば高次光を効率的に排除できることを意味する^{j)}。このことは、コーティング材質に依存しない。

ⁱ⁾ただし、 $\alpha \rightarrow \pi/2$ のとき、つまり、結晶表面に対して極めて小さい視射角で入射し背面反射する場合 (surface backscattering) では上記の近似は破綻し、別の取り扱いを要する。

^{j)}結晶の Bragg 反射が単色化と同時に高次の成分を残す一方で、ミラーの使用は高エネルギー成分を取り

また、臨界エネルギーを E_c とすると、コーティング元素毎におよそ $E_c \theta_c = \text{const.}$ の近似が成り立ち、Pd、Rh で $\sim 60 \text{ keV} \cdot \text{mrad}$ 、Pt で $\sim 80 \text{ keV} \cdot \text{mrad}$ となる。

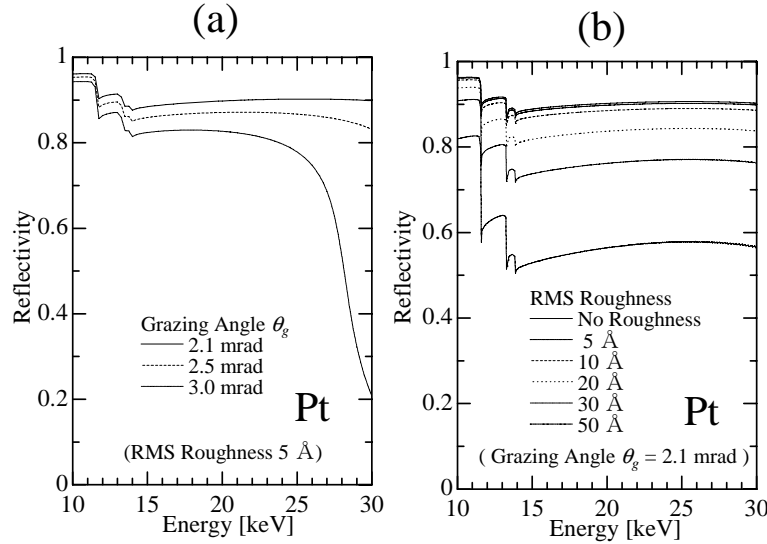


Fig. 2.13 Pt コートミラーの反射率の (a) エネルギーに対する入射角依存性と (b) エネルギーに対する表面粗さ依存性 (a) は表面粗さ 5 Å(RMS)、(b) は入射角 2.1 mrad に固定

エネルギー 30 keV 以下で Pt コーティングのミラーの使用を考えれば、ミラーへの視射角は $\sim 2.5 \text{ mrad}$ 以下で設計する必要がある。

また、視射角が極端に小さいため、ミラーには表面粗さと勾配誤差が精度よく製作されていることが要求される。放射光X線の収束のためには寸法の大きなトロイダルミラーが必要であるが、高精度の加工が困難となる。そのような場合、トロイダルミラーの代わりにFig.2.14のように、形状が円筒の一部になっているミラーを長手方向の円筒主軸に沿ってメカニカルに湾曲させたもので近似できる。ここで、円筒半径 R_s は、

$$R_s = \frac{2L_1L_2}{L_1 + L_2} \sin \theta_M \quad (2.19)$$

ここで、 L_1 : 光源 ミラー間距離、 L_2 : ミラー サンプル間距離、 θ_M : ミラーへの視斜角。また、曲げ半径 R_m は

$$R_m = \frac{2L_1L_2}{(L_1 + L_2) \sin \theta_M} = \frac{R_s}{\sin^2 \theta_M} \quad (2.20)$$

BL35XU では、上記の機械的に曲げた円筒ミラー (Bent-Cylindrical Mirror) によって放射光の収束をおこなっている。高エネルギー分解能ビームライン用X線全反射ミラー (キャノン株式会社製) の模式図と集光特性を Fig.2.14 と Table 2.4 に示した。

多結晶シリコンを基盤とするミラーの円筒面は鏡面研磨後、 $\text{Cr} = 100 \sim 200 \text{ Å}$ でアンダーコートされた上に $\text{Pt} = 1000 \text{ Å}$ がコーティングされている。光源からミラーまでの距離 $L_1 = 93.5 \text{ m}$ とミラーからサンプルまでの距離 $L_2 = 9.5 \text{ m}$ で、9:1 の縮小率 (demagnification) をもつ収束配置でビームの集光をおこなう。高分解能X線はミラーへ視射角 $\theta_M = 2.1 \text{ mrad}$ で入射し、円筒面 (曲率 $R_s = 36.23 \text{ mm}$) に対する入射角により横収束 (sagittal focus)、長

除くローパスフィルターとしての役割を果たす。結晶による分光では高調波を完全に排除することはできないが、ミラーと組み合わせることによってこれを除去できる。

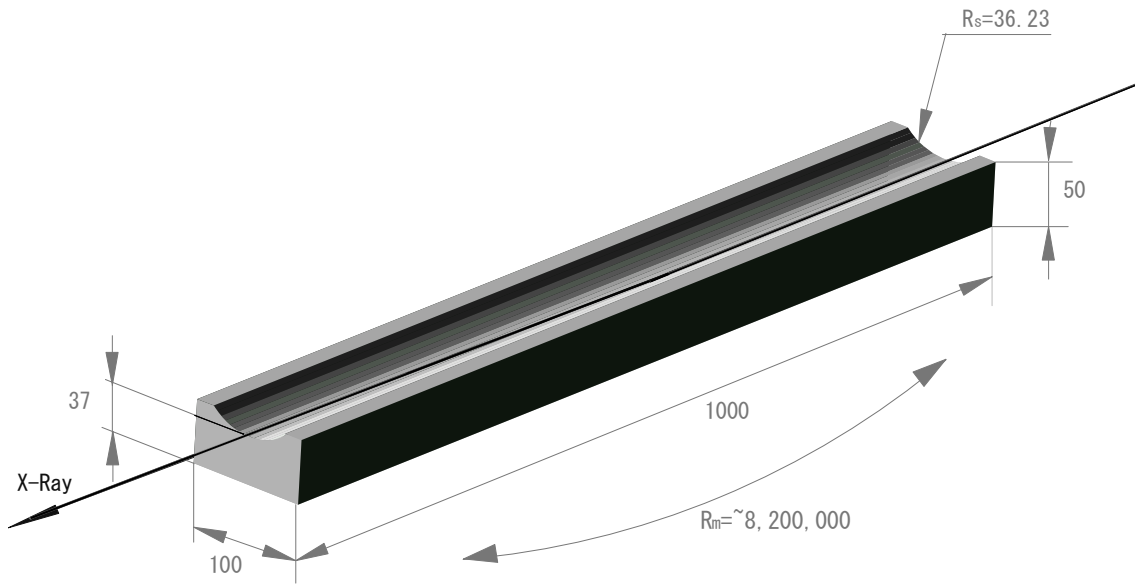


Fig. 2.14 BL35XU で使用される機械的に曲げた円筒ミラーによる放射光の収束

基盤は多結晶シリコン、ミラー面は、 $\text{Cr} = 100 \sim 200 \text{ \AA}$ でアンダーコーティングされ、その上に $\text{Pt} = 1000 \text{ \AA}$ がコーティングされている。ミラーへは視射角 $\theta_M = 2.1 \text{ mrad}$ で入射し、9 : 1 の縮小率をもつ配置で集光をおこなう。円筒面 (曲率 R_s) に対するチルト機構と長手方向に対するメカニカルなベント機構 (曲率 R_m) により、それぞれ水平・垂直方向の集光をおこなう。最終的にサンプル位置でのビームサイズは、最もよく調整されたときで $V 50 \text{ } \mu\text{m} \times H 70 \text{ } \mu\text{m}$ 以下まで絞られる。

Table 2.4 BL35XU で使用される機械的に曲げた円筒ミラーの規格および性能

Demagnification, L_2/L_1	1/9
Source-Mirror Distance, L_1	93.5 m
Mirror-Sample Distance, L_2	9.5 m
Grazing Angle, θ_M	2.1 mrad
Coat Material and Thickness	Pt, 1000Å
Undercoat Material and Thickness	Cr, 100-200Å
Meridional Radius, R_m	8.2 km
Sagittal Radius, R_s	$36.23 \pm 0.1 \text{ mm}$
Mirror Length	$1000 \pm 2.0 \text{ mm}$
Mirror Width	$100 \pm 0.5 \text{ mm}$
Mirror Total Thickness	$50 \pm 0.5 \text{ mm}$
Mirror Center Thickness	$37 \pm 0.2 \text{ mm}$
Surface Roughness (RMS)	$< 5 \text{ \AA}$
Slope Error Bus Line (RMS)	$< \sim 3 \text{ } \mu\text{rad}$
Slope Error Child Line (RMS)	$< \sim 50 \text{ } \mu\text{rad}$
Source Size (Vertical FWHM)	$< \sim 30 \text{ } \mu\text{m}$
Source Size (Horizontal FWHM)	$600 \text{ } \mu\text{m}$
Source Divergence (Vertical FWHM)	$12 \text{ } \mu\text{rad}$
Source Divergence (Horizontal FWHM)	$25\text{-}30 \text{ } \mu\text{rad}$
Beam Size @ Mirror (Vertical FWHM)	1.4 mm
Beam Size @ Mirror (Horizontal FWHM)	4.2 mm
Beam Size @ Sample (Vertical FWHM @ Si(11 11 11))	$50 \text{ } \mu\text{m}$
Beam Size @ Sample (Horizontal FWHM @ Si(11 11 11))	$70 \text{ } \mu\text{m}$

手方向に対する機械的な曲げ機構 (曲率 R_m) により、縦収束 (meridional focus) をおこなう。 θ_M は極く小さい値をとるので、縦収束の曲率 R_m は、横収束 $R_s = 36.23 \text{ mm}$ と比較して十分大きく、この場合、 $R_m \approx 8.2 \text{ Km}$ となる。 R_m は非常に大きな値をとるので、ミラー表面は理想的には楕円状になるところであるが、実際には表面の形状 (楕円もしくは円) の影響をあまり受けず、円として近似される。集光サイズは、勾配誤差 (slope error) と表面粗さ (surface roughness) によって影響を受け、理想曲面に対して拡がりをもつ。特に縦方向の勾配誤差は、集光ミラーの性能を最も大きく反映し、実際、縦方向の集光サイズは勾配誤差により決まる。現在設置されている機械的に曲げた円筒ミラーのサンプル位置でのビームサイズは $\phi 100 \mu\text{m}$ 以下まで絞られ (Fig.2.15 参照)、最適な調整が行われた状態では、 $H 70 \mu\text{m} \times V 50 \mu\text{m}$ となる。ここで、光源からサンプルまでの距離は 103 m 、光源から検出器までの距離では 123 m となることを再度述べておく。また、ミラー表面の劣化および、空気によるX線の吸収を防ぐためミラーは真空チャンバー内に設置される。X線全反射収束ミラー精密調整装置 (TOYAMA 社製) をFig.2.16 に示す。ミラーのメカニカル湾曲機構、チルト機構はチャンバー内に接続され、真空ベローズカップリングを通じて調整がおこなわれる。

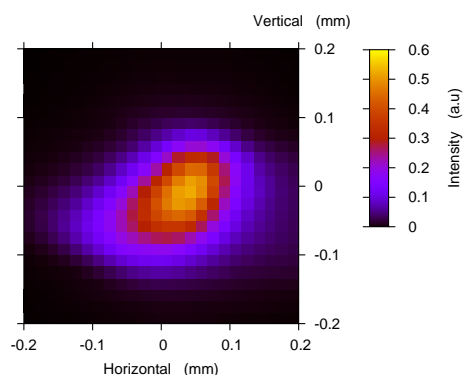


Fig. 2.15 ミラーにより集光されたサンプル位置でのビームプロファイル

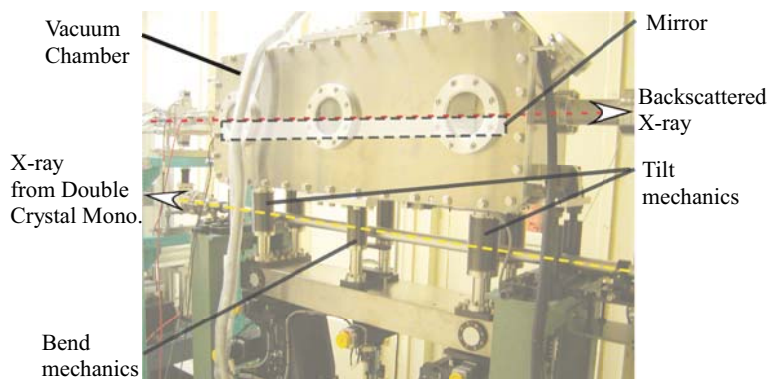


Fig. 2.16 X線全反射収束ミラー精密調整機構 (TOYAMA 社製)

2.3.6 高分解能球面アナライザー結晶

アナライザーの役割は、任意の Q 分解能^{k)} をもち立体角 $d\Omega$ 内へ散乱される一般に極めて小さいシグナルに対して、そのエネルギー情報を損失または低下させることなく検出器へ効率的に集光することにある。

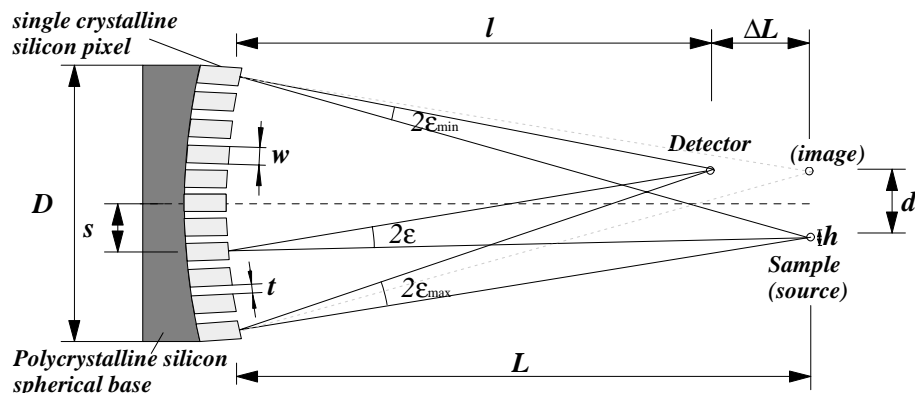


Fig. 2.17 球面型アナライザー結晶による散乱X線の集光

h : サンプル位置での光源サイズ、 d : 光源と集光点との垂直方向のオフセット、 L : 収束半径、 ΔL : 光源(サンプル)とイメージ(検出器)との水平方向のオフセット、 ε : $(\pi/2 - \theta_B)$ 完全背面反射からのずれ、 w : ピクセルサイズ、 t : ピクセル間の溝の幅、 D : アナライザ結晶全体の直径

サンプルによって散乱された光子は高分解能球面アナライザー結晶によって検出器へと集光され、同時にエネルギー解析をおこなって特定のエネルギーのみを集光させる。アナライザー結晶は水平もしくは垂直アーム先端に設置され、 2θ アームの回転により、散乱角 2θ でサンプルから散乱された散乱光が常に検出器へと集光できるようになっており、利用者の要求する Q 値での実験が可能となる。

このアナライザー結晶の回折面もモノクロメーター結晶と同一の回折面(本実験では Si (11 11 11)) および Bragg 角 ($\theta_B \approx 89.98^\circ (\varepsilon \approx 0.3 \text{ mrad})$) を用いる。また、球面アナライザー結晶もモノクロメーター結晶と同様に mK のスケールで温度制御がおこなわれる。エネルギー分解能としては、理想的には、モノクロメーター結晶と等しくなるはずであるが、後で示すように、アナライザー結晶を構成するシリコン微小単結晶のひずみと曲率 R からのずれは、結晶の受け入れ角度程度もしくはそれ以下で収まっている必要があるが、この製作精度によってアナライザーの分解能が決定される。

アナライザー結晶のアクセプタンスは(立体角 $10 \times 10 \text{ mrad}^2$) であり、 Q 分解能は $\Delta Q \approx 1 \text{ nm}^{-1}$ となる。ここで、アナライザー結晶に入る入射X線は手前のスリットで制御することによって ΔQ をより小さくすることが可能となるが、散乱X線強度との兼ね合い、分散の変化が大きい箇所などにより使い分けられる。

次に高分解能球面アナライザー結晶の形状について述べる。集光光学系と完全結晶によるアナライザーというこの 2 つの役割を同時に満足させるためには、球面アナライザー結晶の利用が唯一の方法となる。このアナライザーに結晶を弾性的に湾曲させる方法を用いた場合、結晶の歪みを生じさせることになり、高分解能の分光器としては不適切である。解決策としては、微小単結晶(平面 $w \times w$, 深さ h) を曲率 R の鏡面研磨されたアナライザーの

^{k)} 実用的な δQ のサイズとして Brillouin Zone ($\approx 10 \text{ nm}^{-1}$) の $1/10 \sim 1/20$ 程度

Table 2.5 アナライザー結晶基板の規格

Surface Curvature and Accuracy	$R = 9800 \pm 1 \%$
Surface Figure	Spherical
RMS slope Error	$< 7 \mu\text{rad}$
RMS Surface Roughness	30 \AA
Dimension	$\phi 4' (100 \text{ mm})$
Substrate Material	Polycrystalline Silicon

基盤に配列させることである。ここで、 $w \ll R$ という条件が課せられる。球面基盤は、1 : 1 のローランド円上にのる。縮小率 (demagnification) を 1 にとることによってエネルギー分解能に影響を及ぼす幾何学的な寄与を小さくすることが可能となる。尚、散乱 X 線の立体角を大きくカバーすると同時に、これを一点に集光することが可能となる。このとき、エネルギー分解能は有限のピクセルサイズと光源サイズによって決まり、 $\Delta E/E \approx (w^2 + s^2)/R^2$ で見積もられる。ここで、 s は光源サイズ (試料位置におけるビームサイズ) である。試料位置で収束する光源サイズ s は、実際に製作可能なピクセルサイズ w に比べて十分小さいので、ここでは無視できる。

角柱単結晶の向きが理想的な球面上からずれる許容範囲の目安は w/R 程度となる。このとき、 w の大きさは、 w/R 比が Darwin 幅よりも小さくなるように選ぶことによって球面アナライザーは各単結晶ブロックの回折面に対して、ほぼ結晶本来のエネルギー分解能で反射させることができる。ピクセルサイズは、できるだけ小さくすることによって分解能を落とさずに済むため理想的であるが、ダイヤモンド製の円形回転刃 (ダイシングブレード) による現実的な加工制約からおよそ 0.5 - 1 mm 程度になる。逆に、ピクセルサイズは加工上 $t = 0.5 - 1 \text{ mm}$ の大きさに制限されるので、 $E = 20 - 30 \text{ keV}$ 領域で分解能 $\Delta E/E \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ を得るには、 $R = 5 - 10 \text{ m}$ のサンプル-アナライザー間距離が必須となる¹⁾。

2.3.7 アナライザー結晶の製作

前項のアイディアにしたがって、SPring-8 の BL35XU グループでは NEC と共同でアナライザー結晶を開発し、評価をおこなってきた。ここで収束半径 $R = 2800 \text{ mm}$ (垂直アーム用) のアナライザーについては割愛し、 $R = 9800 \text{ mm}$ (水平アーム用) について以下に述べる。アナライザー結晶基板の規格を Table 2.5 に、アナライザー結晶製作過程の模式図を Fig.2.18 に示す。

5 mm 厚程度のシリコンウエハー上に 0.74 mm ピッチで格子状に $0.6 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm} \times 3.1 \text{ mm}$ (高さ) の角柱結晶を微細加工する。ここで、ダイヤモンドブレードによる溝加工の深さ及び幅は、深さ 3 mm、幅 70 μm 。この格子状に溝加工されたウエハーは、結晶外径 4 インチ (100 mm)、厚さ 30 mm の球面シリコン基板上に表面のつながった面を上にし

¹⁾ 水平アーム $R = 9800 \text{ mm}$, Si(11 11 11) 反射 $E = 21.747 \text{ keV}$, $\omega_D = 120 \mu\text{rad}$ ($\varepsilon = 0.3\text{mrad}$) の場合を例にとって考えてみると、 $c/R \leq \omega_D$ から、ピクセルサイズは $c \leq \sim 1.2 \text{ mm}$ とする必要がある。高いエネルギーを用いた場合はこの条件はより厳しくなる。Si(13 13 13) 反射 $E = 25.701 \text{ keV}$ の場合では $c \leq \sim 0.5 \text{ mm}$ の条件が課せられる。

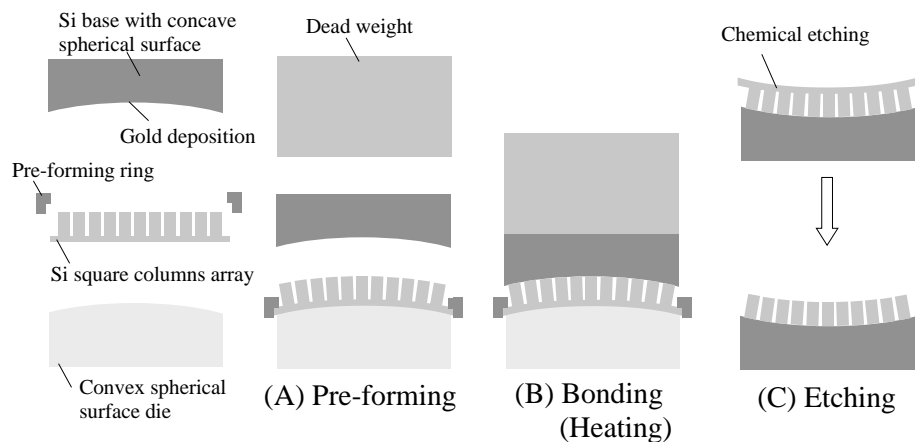


Fig. 2.18 アナライザー結晶製作過程の模式図 [29]

高分解能X線非弾性散乱のアナライザーとして NEC とSPring-8 の共同で開発された。(A) 格子状に溝が切られたシリコンウエハーを凸具に沿って曲げる。(B) ウエハーは、接合材を加熱し、原子の拡散を利用した金の拡散接合によって球面基盤に接合される。このとき同時に静荷重による加圧を行う。(C) 最後にウエハー底面を、化学エッチング法を用いて取り除くことにより、シリコン角柱はそれぞれ球面基盤上に独立する。



Fig. 2.19 アナライザー結晶

高分解能X線非弾性散乱のアナライザーとしてBL35XU ビームラインの水平アームに設置されている。多結晶シリコンの球面基盤上 (収束半径 $R = 9800 \text{ mm}$ (水平アーム用)) には単結晶シリコンが独立に配列されている。球面基盤サイズは $\phi = 4 \text{ inch}$ ($\approx 100 \text{ mm}$) で微小単結晶シリコンの角柱サイズは、表面が $0.6 \times 0.6 \text{ mm}^2$ 、厚み 3 mm で、計約 15,000 の独立した単結晶ブロックが金の拡散接合により貼り合わされた構造をしている。

て押し広げる。その後、金の拡散接合により接合され、表面のつながった部分を化学エッチングによって除去する。これによって、角柱結晶の軸は基板球面の局所法線の方に並んだ構造をもつことになる。ここで、接合精度は、結晶ピラー軸と基板球面の局所法線との間で $5 \mu\text{rad}$ 以下である。

ダイヤモンドブレードによる加工の際、結晶に生じた歪みは、エッチングにより処理される。ブレードの厚みとエッチングによる処理によりピクセル間には 0.1 mm 程度の溝が生じるので、アナライザーの表面積のうち実際に機能するのは表面全体に対して $\sim 70\%$ と

なる^{m)}。また、ピクセルの厚み h は、結晶が本来もつ固有のエネルギー分解能に近づけるため、消衰距離に対して十分長くする必要がある。Table 2.3 の消衰距離 Λ_{ext} を参照すると、30 keV 以下での入射エネルギーの使用を考えるならば、単結晶シリコンの角柱厚みは $h = 3 \text{ mm}$ 程度は必要となることが容易にわかるはずである。

実際に完成した球面アナライザー結晶を Fig.2.19 に示す。

2.3.8 球面アナライザーによるエネルギー分解能 [20]

球面結晶 (曲率 R) による集光配置は、次のレンズ方程式にしたがう。

$$\frac{2}{R} = \frac{1}{l} + \frac{1}{L} \quad (2.21)$$

ここで、 L はサンプルから結晶まで (source - mirror 間)、 l は結晶から検出器までの距離を表す。次に Fig.2.17 の完全背面反射からのずれ角 $\varepsilon (= \pi/2 - \theta_B)$ について考える。アナライザーの分解能は ε の関数として記述できる。 ε を集光による幾何学的寄与とその他の寄与を区別するため、以下 'image' の添字を付けて $\varepsilon_{\text{image}}$ として表示する。任意の角柱結晶の位置において、 $2\varepsilon_{\text{image}}$ は、Fig.2.17 の配置より、次式 (2.22) で表される。

$$2\varepsilon_{\text{image}} = \tan^{-1} \left(\frac{s + d/2}{l} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{s - d/2}{L} \right) \quad (2.22)$$

$$\approx \frac{s - d/2}{l} - \frac{s + d/2}{L} \quad (2.23)$$

$\varepsilon_{\text{image}}$ はアナライザー内のX線の照射される位置によって微妙に異なり、サンプルからの散乱がアナライザー結晶の中心から s だけずれた位置では、 $s = 0$ のときと比べて (2.24) 式だけ誤差が生じる。

$$2\Delta\varepsilon_{\text{image}} = \Delta s \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{L} \right) \quad (2.24)$$

$\Delta\varepsilon_{\text{image}}$ が最も大きくなるのは、 Δs がアナライザー結晶の大きさ、つまり D となるときである。

$$\Delta\varepsilon_{\text{image}}^{\text{max}} = \frac{D}{4L} \left(\frac{\Delta L}{l} \right) \quad (2.25)$$

またビームの角度拡がりは、角柱結晶のピクセルサイズによる寄与 $\Delta\varepsilon_{\text{pixel}}$ と光源 (試料位置におけるビームサイズ) の大きさによる寄与 $\Delta\varepsilon_{\text{source}}$ によって与えられて、

$$\Delta\varepsilon_{\text{div}} = \sqrt{(\Delta\varepsilon_{\text{pixel}})^2 + (\Delta\varepsilon_{\text{source}})^2} = \frac{\sqrt{w^2 + h^2}}{2L} \quad (2.26)$$

したがって、アナライザー結晶による $\Delta\varepsilon$ は (2.25)、(2.26) 式、すなわち幾何学的な寄与とビームの角度発散の大きさとの畳み込みによって次式で与えられる。

$$\Delta\varepsilon_{\text{ana}} = \sqrt{(\Delta\varepsilon_{\text{image}}^{\text{max}})^2 + (\Delta\varepsilon_{\text{div}})^2} \quad (2.27)$$

^{m)} 仮にブレードの幅を小さくできても、加工歪みを取り除くためには溝の間に効率的にエッチング液を流す必要があり、溝はある一定以上の幅を要する。

アナライザー結晶による全体のエネルギー分解能は、幾何学的な寄与を二次まで展開した (2.27) 式を (2.14) 式に代入することにより、次のように得られる。

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{ana}} = \varepsilon \Delta \varepsilon_{\text{ana}} + \frac{1}{2 \cos \varepsilon} (\Delta \varepsilon_{\text{ana}})^2 \quad (2.28)$$

2.3.9 平行配置二結晶モノクロメーター

平行配置二結晶モノクロメーターの配置を Fig.2.20 に示す。図には、背面反射結晶の Si(11 11 11) 反射使用時 ($E = 21.748 \text{ keV}$) の配置について表示してある。高熱負荷二結晶モノクロメーターからの入射 X 線は、(+−) 平行二結晶配置の Si(1 1 1) 反射によって光軸上にありながらビームの鉛直方向の高さだけを任意に設定することが可能になる。SPring-8 の BL35XU は、この平行配置二結晶モノクロメーターの利用により、入射ビームと背面反射され戻ってきたビームの間にオフセット間隔が広く (370 mm) になっている。そのため、試料空間は実験環境に応じて汎用利用が可能となる。例えば、高磁場、高圧下での実験や、冷凍機、高圧セル、高圧容器等の設置を容易にする(e.g. Fig.2.21)。

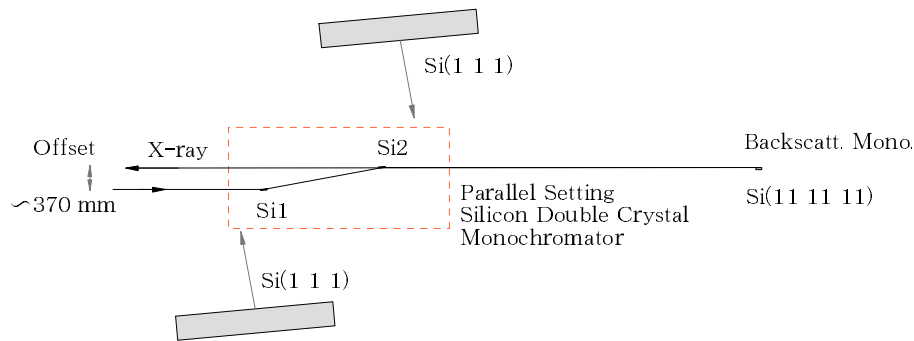


Fig. 2.20 平行配置二結晶モノクロメーターのジオメトリ ($S = 100/1$)

背面反射結晶の Si(11 11 11) 反射使用時 ($E = 21.748 \text{ keV}$) の配置について表示した。高熱負荷二結晶モノクロメーターからの入射 X 線は、(+−) 平行二結晶配置の Si(1 1 1) 反射によって光軸上にありながらビームの鉛直方向の高さだけを任意に設定することが可能になる。ここで、Bragg 角 $\theta_B = 5.216^\circ$ で、結晶表面は (1 1 1) 方向に対して $\alpha = 2^\circ$ 非対称にカットされており、ビームのコリメーションと受け入れ角を向上させる ((附録 A) 参照)。

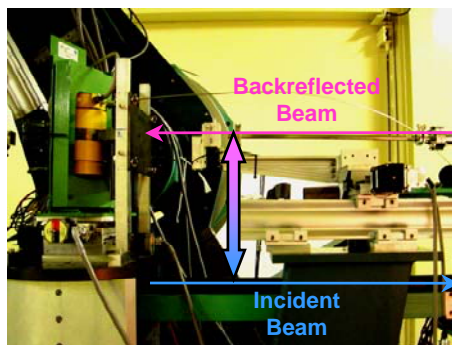


Fig. 2.21 サンプルステージにおいて入射 X 線と背面反射されて戻された X 線の間のビーム高さのオフセット (垂直方向の矢印)。

2.3.10 サンプルステージ

高圧容器をサンプルステージ上に設置したときの様子を Fig.2.22 に示す。高圧容器は、圧力フレーム内に設置され、容器架台ごと試料ステージに設置する。試料ステージは Z (垂直方向)、 θ (軸内回転)、 X (水平方向)、 α (煽り) の 合計 4 軸で光軸合わせをおこない、さらに利用する高圧容器の窓の最適化も合わせておこなう。ⁿ⁾ "Slit5" を通過した入射 X 線は、"APD3" により入射強度 I_0 がモニターされ、高圧容器の Be 窓を通して試料に照射される。散乱 X 線は 2θ アーム手前のスリットによって使用するアナライザーを見込む散乱 X 線のみを真空パス中に入れる。ⁿ⁾ "APD2" は透過型 (Si thickness 100 μm) の APD 検出器であり、"Detector slit" を通過したビーム強度をモニターするⁿ⁾。"Detector Slit" はビームライン標準の設定で試料位置から 60 mm、CdZeTe 検出器は試料位置から 100 mm である。しかしながら、高圧容器の空間的制約のため、上記のビームライン標準配置では使用できない。このため、実験に先立ち、CdZeTe 検出器の位置は、ビームライン標準位置より余分に試料から遠ざかる方向へ 120 mm 移動させる必要がある。したがって、"Detector Slit" は標準で試料位置から 180 mm、CdZeTe 検出器は試料位置から 220 mm となる。これにより、光学系の再調整の必要性が生じ、その結果、ビームラインが本来もっている分解能関数より若干劣る状況での使用を余儀なくされる。

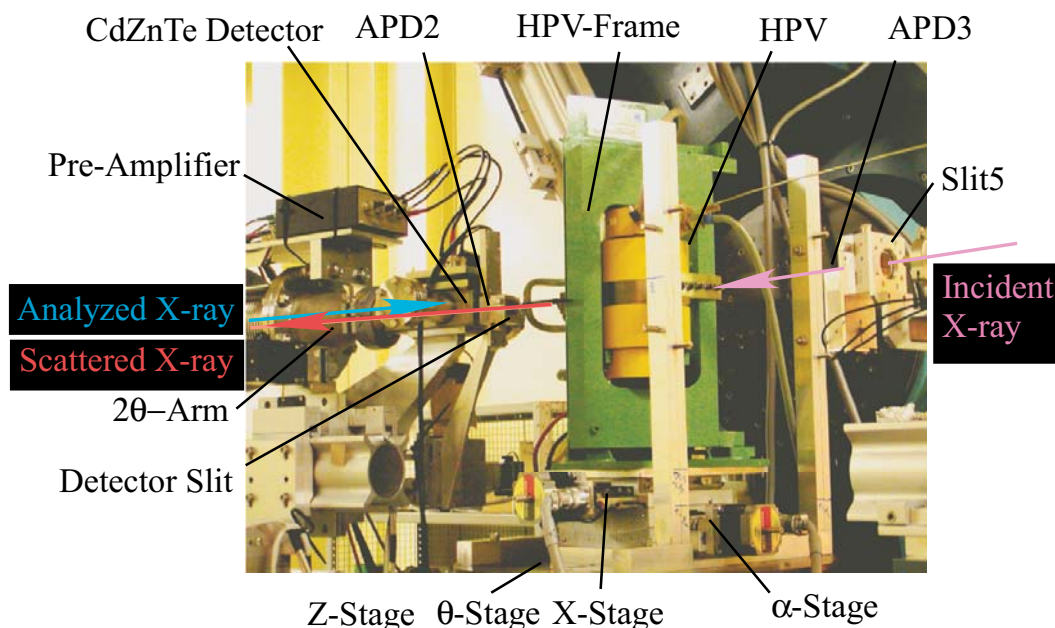


Fig. 2.22 サンプルステージ

高圧容器をサンプルステージ上に設置したときの様子。高圧容器は、圧力フレーム内に設置され、容器架台ごと試料ステージに設置する。試料ステージは Z (垂直方向)、 θ (軸内回転)、 X (水平方向)、 α (煽り) の 合計 4 軸で光軸合わせをおこない、さらに利用する高圧容器の窓の最適化も合わせておこなう。

ⁿ⁾ Si(11 11 11) 反射のエネルギー 21.747 keV では透過率 90 % である。低次の反射を利用する際は透過率が低下するためスペクトル測定の際には取り外す必要がある

2.3.11 水平、垂直アーム

水平、垂直アームの違いは、エネルギー分解能の違いにある。2, 3 m のアームであれば、低次の反射を利用したとしても ~ 10 meV のエネルギー分解能が達成できるので、垂直アームでの利用が可能である。しかし、より高分解能を必要とするのであれば、より長いアームが要求される。この場合、水平アームとして利用するのが現実的である。

ここで、SPring-8 の BL35XU について説明をおこなうと、垂直アーム用のアナライザー結晶は曲率 $R = 2800$ mm で、約 3 m のアームをもつ。アームの長さが短い分、エネルギー分解能は水平アームに比べて劣る。もう一方の 10 m の水平アームは、曲率 $R = 9800$ mm のアナライザー結晶をもち、散乱角は $2\theta = 0 - 55^\circ$ をカバーする。水平アームはアーム長が長い分、分解能を低下させる幾何学的な寄与を小さくすることができるので高分解能を要する実験に使用される。

アンジュレータからのシンクロトン放射光は水平方向に偏向している。このため、水平面内で散乱X線を観測した場合、散乱断面積には偏光因子($\epsilon_i \cdot \epsilon_f$)の影響を受けることになり、高角になるにしたがって散乱強度は低下する。また、散乱角 90° ではゼロとなる。一方、垂直平面内では偏向による影響は受けない。したがって、垂直アームを利用した場合は、分解能さえ気にならなければ偏光因子によって散乱強度を低下させることなく高い Q までカバーする (180 nm^{-1}) ことができる(散乱角では $2\theta = 0 - 160^\circ$ をカバーする)。垂直アーム利用時の分解能は、それぞれ ~ 3 meV (Si(11 11 11))、 ~ 4 meV (Si(9 9 9))、 ~ 8 meV (Si(8 8 8))、と見積もられる。

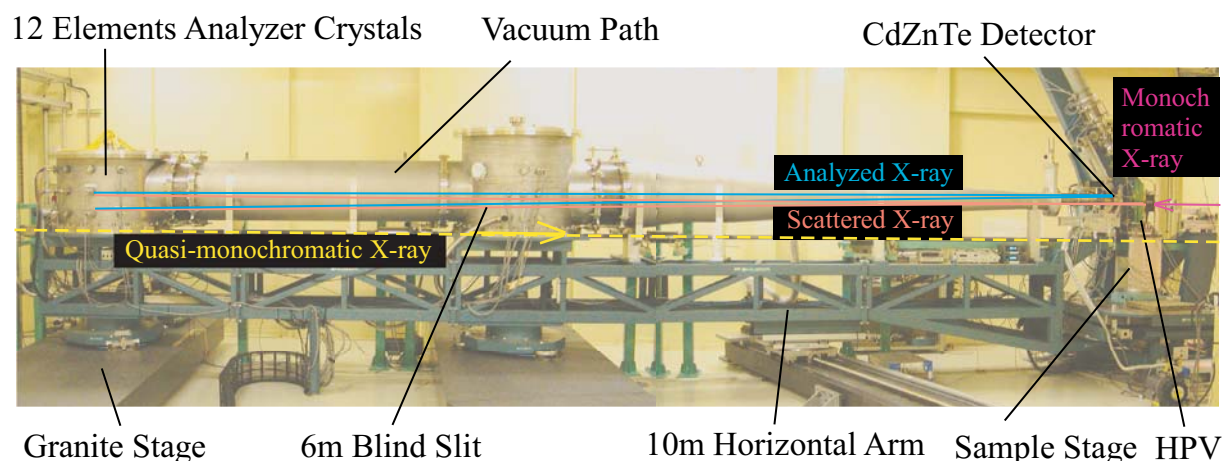


Fig. 2.23 10m 長の水平面内 2θ アーム

二結晶前置モノクロメータにより準単色化 (FWHM ~ 3 eV) されたX線は真空フライトパス中を図の左から右手方向にサンプル位置の直下を通るように通過し、背面反射結晶の置かれた隣のハッチへ導かれる。単色化され戻された入射X線は高圧容器内の試料で散乱さる。散乱X線は10 m 長の 2θ アーム上に設置された真空パス内に散乱され、チャンバーの左端にマウントされたアナライザー結晶によって弾性エネルギーをもつX線だけが背面反射の条件を満たし、検出器に集光される。10 m アームは、高精度で研磨、平坦化された花崗岩のステージ上をエアパッドで浮上後ステッピングモーターで移動し、実験者の要求する散乱角へ移動する。アームの6 m の地点には観音扉型スリットが設置されており、サンプル位置からアナライザーを見込む立体角を変えることによって Q 分解能が変更される。

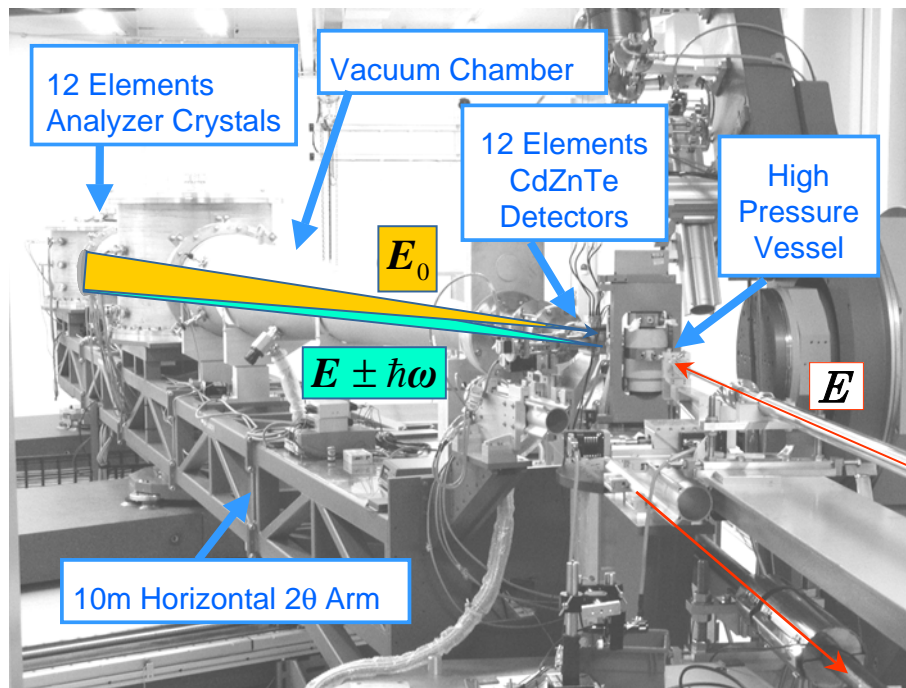


Fig. 2.24 水平アーム (10m) を利用したX線非弾性散実験時のアナライザーハッチ内の写真
A . 高圧容器、B . CdZnTe 12 素子検出器、C . 真空フライトパス、D . 12 素子アナライザー結晶、E . 10 m
2θ 水平アーム . 試料にエネルギー E が入射し、サンプルとエネルギー $\pm \hbar\omega$ の授受のあと $E \pm \hbar\omega$ のエネ
ルギーをもって散乱される . アナライザーは常に弾性エネルギー E_0 のみを検出器に集光するように、アラ
インメント及び温度制御が行われているので、 $E \pm \hbar\omega = E_0$ という関係式が成り立つ .

ここからは、実際に実験に使用した水平面内 2θ アームについて説明をおこなう。

10 m 長の水平面内 2θ アームを Fig.2.23、Fig.2.24 に示す。二結晶前置モノクロメータにより準単色化 (FWHM ~ 3 eV) されたX線は真空フライトパス中を図の左から右手方向にサンプル位置の直下を通るように通過し、背面反射結晶の置かれた隣のハッチへ導かれる。単色化され戻された入射X線は高圧容器内の試料で散乱される。散乱X線は 10 m 長の 2θ アーム上に設置された真空チャンバー内に入り、チャンバーの端にマウントされたアナライザー結晶によって弾性エネルギーをもつX線だけが背面反射の条件を満たし、検出器に集光される。

10 m アームは、 $20 \mu\text{m}$ の高精度で研磨、平坦化された花崗岩のステージ上をエアパッドで浮上後、ステッピングモーターで移動し、実験者の要求する散乱角へ移動する。アームの 6 m の地点には観音扉型スリットが設置されており、サンプル位置からアナライザーを見込む立体角を変えることによって Q 分解能が変更される。

また、水平アームにはアナライザー結晶が Fig.2.26 のように横 4 列、縦 3 列、合計 12 個が試料位置からの角度 0.7° 間隔で装備されている。水平アームを利用した場合、これらのマルチアナライザーにより、異なる Q からの散乱X線を同時にそれぞれの対応する検出素子へと集光させることが可能となる。

アナライザー結晶、6 m スリット、検出素子は、それぞれワンセットで構成される。

また、散乱角 2θ と 移行波数ベクトル Q の関係は (2.29) 式で与えられ、Si(n n n) ($n = 5, 7, 9, 11, 13, 15$) の背面反射 ($\theta_B = 89.98^\circ$) を満たすエネルギーに対して Fig.2.25、Table 2.6 のようになる。

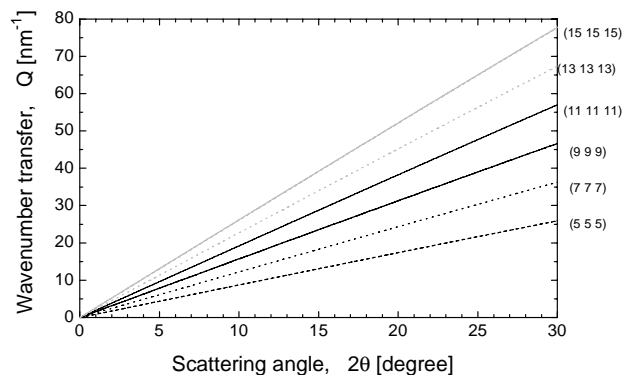


Fig. 2.25 散乱角 2θ と 移行波数ベクトル Q の関係
Si(n n n) の背面反射 ($\theta_B=89.98^\circ$) を満たすエネルギーについてそれぞれ示した .

Table 2.6 水平アームの IXS セットアップ入射X線エネルギー、波長、波数、Si(nnn) 反射次数、スペクトロメーター全体のエネルギー分解能、最大移行運動量、アナライザー間隔、アナライザーを見込む受け入れ角度

X-Ray Energy (keV)	λ (Å)	$4\pi/\lambda$ (nm ⁻¹)	Ref. Order (nnn)	Spectrometer Energy Resolution (meV)	Max Q $2\theta=55^\circ$ (nm ⁻¹)	Analyzer Spacing (nm ⁻¹)	Analyzer Acceptance (0.12-0.54°) (nm ⁻¹)
13.839	0.8959	140.3	7	Not Tested	65	0.95	0.16 - 0.66
15.816	0.7839	160.3	8	6.0 meV	74	1.09	0.18 - 0.76
17.794	0.6968	180.4	9	3.0 meV	83	1.23	0.21 - 0.85
21.747	0.5701	220.4	11	1.5 meV	101	1.50	0.25 - 1.04
23.725	0.5226	240.5	12	Not Tested	111	1.64	0.27 - 1.14
25.702	0.4824	260.5	13	Not Tested	120	1.77	0.30 - 1.22

$$Q = 2k_i \sin \theta = \frac{2E_i}{\hbar c} \sin \theta \quad (2.29)$$

実用的な関係式として、

$$Q(\text{nm}^{-1}) = 10.13 E_i (\text{keV}) \sin \theta \quad (2.30)$$

が用いられる。

Fig.2.26 に水平アームのフライトパス先端に設置された 12 素子アナライザーとアナライザープラットフォームを示す。水平アーム先端には、12 素子のアナライザー結晶が図のように設置されている。水平方向に 4 列、垂直方向に 3 列、計 12 素子が同時に別々の Q からのスペクトル測定することが可能となる。高圧容器使用の際は、散乱窓の見込み角の制約から、使用するアナライザー結晶は中段の 3 つ (1 - 3) のみを利用する。サンプル位置からみた隣接するアナライザーの間隔は 0.7° ^{o)}、1 つのアナライザーのアクセプタンスは 0.58° である。これは、入射X線エネルギーが 21.747 keV の場合、それぞれ Q 空間で

^{o)} 本研究の一連のプロジェクトの最中にビームラインの高度化がおこなわれ、4 素子 から 12 素子へ改良された . 12 素子プラットフォーム設置以前は 0.78° 間隔であった .

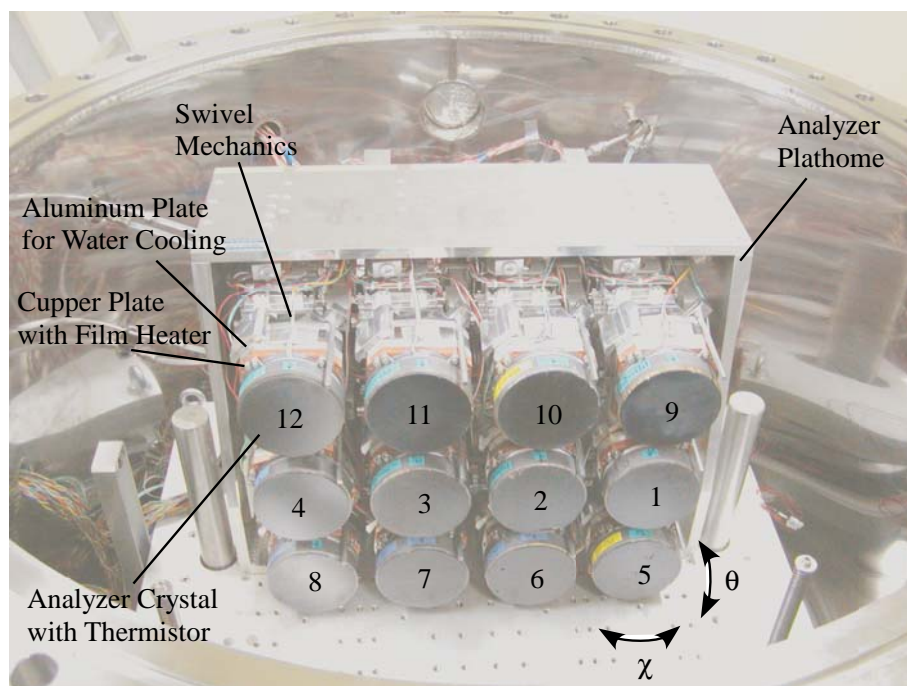


Fig. 2.26 水平アームのフライトパス先端に設置された 12 素子アナライザーとアナライザープラットホーム

1.5 nm^{-1} 、 1.0 nm^{-1} に相当する。アナライザー結晶にはそれぞれサーミスターが取り付けられ、温度をモニターしている。背面反射結晶同様にフィルムヒーターと水冷により真空中での温度を mK の精度で制御する。マウントされているアナライザーはそれぞれ θ 、 χ 方向の角度調整機構を備えている。また、スイベル（面内回転）機構により、次節で説明する同時反射の回避をおこなう。

2.3.12 検出器

検出素子には、ビームライン BL35XU 用に製作され、設置されている常温動作型半導体放射線検出器（浜松フォトニクス社製 CZT 素子, Table 2.7、Fig.2.27）を用いた。

Table 2.7 検出器の規格

検出素子材料	CdZnTe (テルル化亜鉛カドミウム)
素子サイズ、個数	$2.5 \times 2.5 \times 1 \text{ mm t}$, 12 個 (本研究で使用するのはこのうち 3 個)
放射線入射窓材	Al 箔 ($12 \text{ }\mu\text{m t}$)
測定エネルギー範囲	$14.4 \sim 122 \text{ keV}$
エネルギー分解能	3 keV (^{57}Co 14.4 keV)
ダークカウントレート	0.01 counts/sec ($14.4 \sim 30 \text{ keV}$)
検出効率	98.9 % 以上 (30 keV)

放射線検出部にCZT (テルル化亜鉛カドミウム、 CdZnTe) 素子を用いているため、低エネルギーから高エネルギーにかけての幅広いエネルギー領域の放射線検出が可能^{p)}である。またこの CZT 素子は、リーク電流が低く抑えられているため、特殊な冷却装置を必要としない。さらに、12 個の独立した CZT 素子を内蔵しているため、同時に 12 系統 (チャンネル) の放射線検出が可能である。

外来ノイズを除去するための筐体は、アクリル製フランジにより絶縁構造をとる。CZT 素子が取付けられたシールドケースには電導性の高いアルミニウムを使用し、外部からのノイズを低く抑える。検出素子のサイズは、 $2.5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ であり、バックグラウンドレベルは 0.01 Hz 以下である。

検出素子は、標準でアナライザーと同じアーム上に、試料位置から 100 mm の距離に設置されている。また、アーム上には、試料位置から 60 mm の場所に 2θ アーム用のスリットが設置されており、アナライザー結晶がカバーする散乱X線以外は全てこのスリットで除去される。既に述べたように、極端な背面反射配置により、アームに入射するビームと検出素子の間の垂直方向の距離はわずか $6 - 10 \text{ mm}$ のオフセットをもつのみである^{q)}。検出素子の配列はアナライザー結晶の配列と同様 Fig.2.27 のように位置し、各アナライザーからの回折X線に対応した検出素子へとそれぞれ集光される。

また、プリアンプには、クリアパルス社 5005H 型 4 ch. \times 3 セットの低雑音前置増幅器を用いた。これは、常温半導体検出器用として製作されたもので、特に漏洩電流の低い検出容量 100 pF 以下の検出器用として製作されたものである。

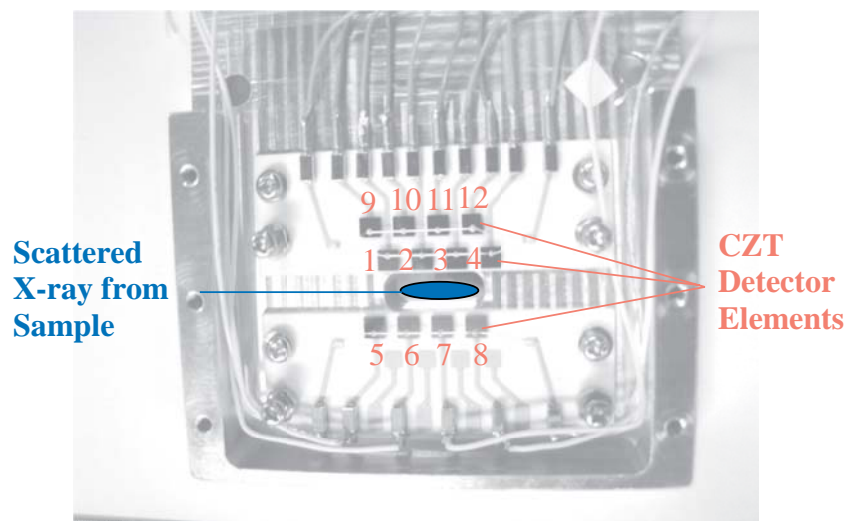


Fig. 2.27 浜松ホトニクス社製 CdZnTe 検出素子 (12 素子用) アナライザー (Fig.2.26 A1 - A12) に対応した 12 個のチップをもつ。各チップは $2.5 \times 2.5 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさで、チップ間のピッチは 4 mm 。試料によって散乱された散乱X線は、図中に示したチップの間を通過 (紙面の手前方向) し、アナライザーによって背面反射後対応する各チップに集光されて、異なる移行運動量をもつX線を同時に検出する。

^{p)} 重元素より構成されていることから分かるように硬X線での阻止能 (stopping power) が高く検出効率が高い。本ビームラインでの利用が考えられる 30 keV 以下の使用に対しては十分な性能をもちあわせる。

^{q)} Fig.2.27 のように、アナライザー結晶 A1 - A4、A9 - A12 は入射ビームの上、アナライザー結晶 A5 - A8 は入射ビームの下に集光される。

2.4 ビームライン制御システム

2.4.1 同時反射とその回避

シリコン、ゲルマニウム、ダイヤモンドに代表される立方晶をもつ結晶は、最も低次の (1 1 1) と (2 2 0) 反射を除いて、すべての Bragg 背面反射 (Bragg 角 90° もしくは 0° 近傍) が付加的な反射を伴う。したがって本実験施設の分光結晶のように、シリコン等の非常に対称性の高い結晶を Bragg 角 90° 近傍で用いる際、Fig.2.28 で模式的にあらわされる、同時反射 (multiple-beam Bragg diffraction) [30,31] という本質的な問題を考慮する必要が生じる。Bragg 角 90° 近傍の同時反射は、X線光学においてそれ自身興味深い研究対

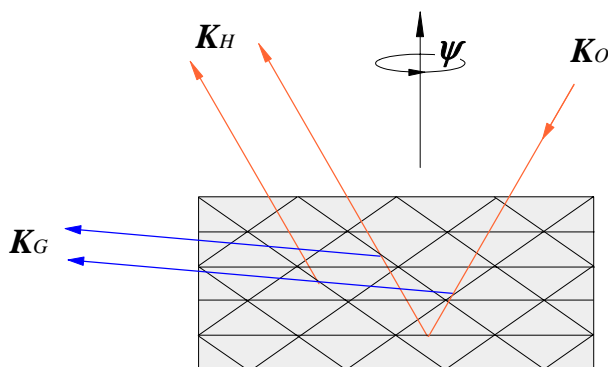


Fig. 2.28 同時反射の模式図

3 ビーム (1 つの入射波 K_O と 2 つの回折波 K_H, K_G) の場合について示した。回折波 K_G は ψ 回転に依存する。

象であるが [32,33]、本ビームラインが目的としている分光素子として用いる場合は、分解能関数に直接影響を与えるため看過できない問題となる。したがって、同時反射を回避することが必須となる^{r)}。

具体的には、立方晶の場合、注目している (HKL) 反射がミラー指数 (hkl) の反射と (2.31) 式の回折条件を満たすとき、これらの回折が同時に起こる。

$$h^2 + k^2 + l^2 = hH + kK + lL \quad (2.31)$$

ここで、同時反射 $(h_i \ k_i \ l_i)$ は、 $(H - h_i \ K - k_i \ L - l_i)$ の反射を常に伴う。

同時反射は、非常に複雑なエネルギーと角度の依存性をもつ。分光結晶として用いる場合、これらの条件を満たせば、反射の強度低下、分解能関数 (非弾性散乱の測定レンジ内において) の広がり、非対称化、バンプ等のビームライン光学素子として用いる際に不都合な結果が生じる。高分解能 X 線非弾性散乱ビームラインの光学素子反射について考えて

^{r)} 多重反射を避けるために、Shvyd'ko と Gerdau [34] はサファイアのような対称性の低い結晶の使用を提案した。サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) は、六方晶で多重反射の無い Bragg 背面反射を可能にする。低次の対称性をもつ結晶の利点は、回折面が縮退しているため、単位エネルギー間隔あたりの反射数がシリコンよりもずっと多い。特に共鳴核の遷移エネルギーに同調する場合など共鳴実験において、サファイア使用の利点が提案されている。この場合、10 keV 以上のエネルギーで適切な回折面を選べば、結晶の温度を 200 K 以内の範囲でコントロールし格子定数を変化させることで、あらゆるエネルギーを連続的に変調することが可能であると述べられている。

みると、Table 2.8 に示す通り、Si(11 11 11) 反射では 26 通り、Si(9 9 9) 反射では 48 通りの条件を同時に満たすことになる。

背面反射モノクロメータはこの同時反射の条件を満たさないようにあらかじめカットされている (Fig.2.12)。また、アナライザー結晶はアナライザー結晶取り付けの際に Ψ 面内の回転調整がおこなわれ同様にこの条件を外すように設置されている。しかも、高次の高角反射になるほどこの条件が分解能に及ぼす影響が大きくなる。そのため、Bragg 角 89.98° よりも高角にできないのは、入射ビームと回折ビームの空間的なオフセット幅が小さくなるばかりでなく、ビームが有限の角度拡がりをもつために、同時反射の条件を満たす割合が大きくなるからである。

(a) Si(11 11 11)			(b) Si(9 9 9)		
Label	No.	Reflections	Label	No.	Reflections
A	6	(5 5 15) (6 6 4) (12 12 8)	A	8	(3 3 3) (1 1 5) (6 6 12) (10 10 4)
B	4	(8 2 14) (8 14 2)	B	4	(7 1 11) (2 8 2)
C	4	(12 8 12) (5 15 5)	C	4	(2 2 8) (7 11 1)
D	4	(9 3 3) (14 2 8)	D	8	(1 5 1) (3 3 3) (6 12 6) (10 4 10)
E	4	(15 5 5) (8 12 12)	E	4	(2 8 2) (11 1 7)
F	4	(2 8 14) (14 8 2)	F	4	(8 2 2) (1 11 7)
-	-	-	G	8	(3 3 3) (5 1 1) (12 6 6) (4 10 10)
-	-	-	H	4	(1 7 11) (8 2 2)
-	-	-	I	4	(11 7 1) (2 2 8)

Table 2.8 Si(n n n) の背面反射に付随して回折条件をみたす同時反射

(a) Si(11 11 11) と (b) Si(9 9 9) について示す。ラベルは Fig.2.29 に対応する。No. は同時反射の数を表す。

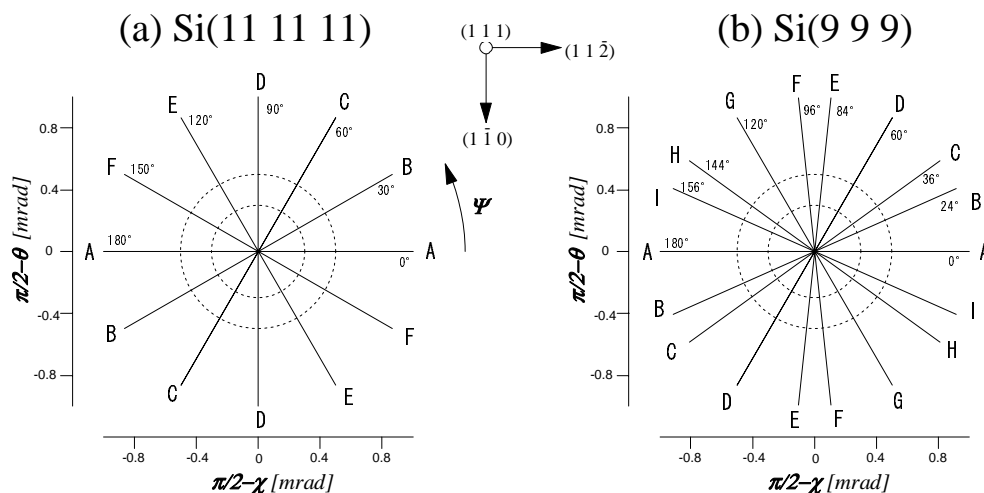


Fig. 2.29 同時反射を満たす幾何学的配置

(a) Si(11 11 11) (b) Si(9 9 9) について示した。A, B, C, ... でラベルした回折面は Table 2.8 に対応する。点線の同心円は Si(11 11 11), Si(9 9 9) 反射における Bragg 角が 90° 反射からずれている量をあらわしている。ここでは $\delta\theta = 0.3$ mrad と $\delta\theta = 0.5$ mrad の場合について記した。点線とラベルをつけたライン上の交点にビームが入射するように選ぶと同時反射をみたす。背面反射の光学素子はこれ为了避免するように次の 2 条件を適切に選ぶ必要がある。1. Ψ 方向の面内回転 2. $\delta\theta$ もしくは $\delta\chi$ によって完全背面反射 (exact backreflection) からの角度のずれ (同心円の中心からのずれ) を大きくする。

2.4.2 分光結晶の温度制御システム

動的構造因子の測定には 散乱角一定の測定 (constant- Q scan) とエネルギー一定の測定 (constant- ω scan) の 2 通りの方法が存在する。ここでは、一般に利用される constant- Q scan の測定について述べる。この場合、スキャンに際して散乱角は固定され、アナライザー結晶の温度 T_{ana} に対してモノクロメーター結晶の温度 T_{mono} のみを変化させることでおこなわれる。温度スキャンから、スペクトルの正確なエネルギー移行量を求めるには、精密な校正を必要とする。温度スキャンの詳細について述べる。

室温付近における高精度温度素子として、サーミスターと白金抵抗測温体 (Pt-100) の 2 つが挙げられる。サーミスターは、非線形で負の温度変位を示し、白金抵抗測温体 Pt-100 は、ほぼ抵抗に比例した線形で正の温度変位を示す。ここで、サーミスターのメリットは温度に対する比較的大きな抵抗の変化率をもつことにある。例えば、サーミスターは、室温で $10 \text{ k}\Omega$ の抵抗をもち $\sim 250 \text{ }\Omega/\text{ }^\circ\text{C}$ の変化率をもつ。一方、Pt-100 では、 $\sim 0.4 \text{ }\Omega/\text{ }^\circ\text{C}$ の変化率となりサーミスターの方が温度に対して非常に敏感に反応する。

使用しているサーミスターの製造元が提供する精度は、 0.2 K なので mK の温度モニターとして使用する際には高精度での温度校正が求められる。背面反射結晶、アナライザー結晶で温度モニターするサーミスターは参照となる白金抵抗温度計 (MINCO Platinum Resistance Thermometer, Model: S1059PA5X6) を用い、それぞれのサーミスターについて温度校正を行い、次式 (2.32) のパラメーターを決定する。実際の測温には、この値を用いる。

Thermistor

サーミスタの温度-抵抗曲線は、次のSteinhart-Hart 式で非常によく近似できる [35]。

$$\frac{1}{T} = A + B \ln R + C (\ln R)^3 \quad (2.32)$$

ここで、 T : 温度 $[\text{K}]$ 、 R : 抵抗 $[\Omega]$ 、 A 、 B 、 C : フィッティング係数をあらわす。

Pt100

白金抵抗測温体は、ほぼ線形の抵抗-温度曲線をもつが、精度向上のためさらに補正が必要となる。白金抵抗測温体を用いる場合には、次の Callendar-Van Dusen 式が近似式として長年にわたって用いられている。

$$R_T = R_0 + R_0\alpha \left[T - \delta \left(\frac{T}{100} - 1 \right) \left(\frac{T}{100} \right) - \beta \left(\frac{T}{100} - 1 \right) \left(\frac{T^3}{100} \right) \right] \quad (2.33)$$

ここで、 R_T : 温度 $T (^\circ\text{C})$ における抵抗 (Ω) 、 R_0 : 温度 $0 (^\circ\text{C})$ における抵抗 (Ω) 、 α : 温度 $0 (^\circ\text{C})$ における係数 $(0.00392 \text{ }\Omega/\Omega/^\circ\text{C})$ (typical), $\delta = 1.49$ (typical), $\delta = 0$ ($T > 0$)

温度センサーは全て真空チャンバー内において熱グリースによる好熱接触条件下で前述の参照温度素子を用いて温度較正おこなった。サンプリング点は $15 - 42 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で 10 点おこない、Steinhart-Hart 式によるフィッティングによりパラメーターを決定する。曲線

からの差分は 通常 3 mK 以下、悪くても 8 mK 以下である。温度較正の例を Fig.2.30 に示す。

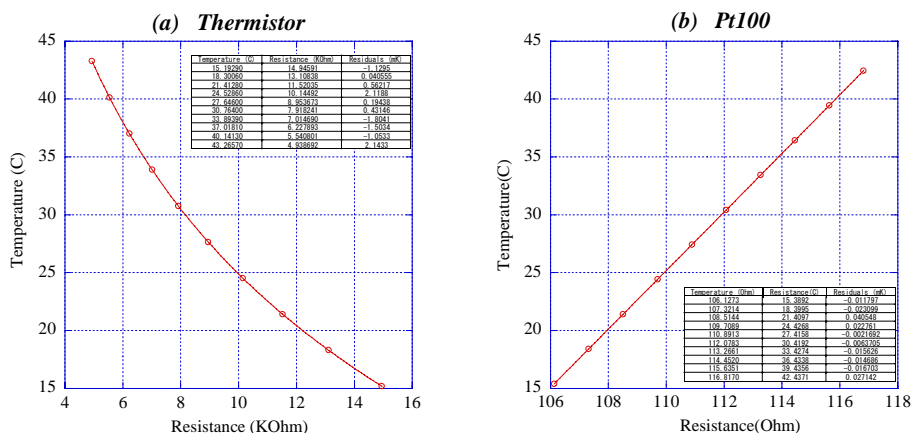


Fig. 2.30 (a) Thermistor と (b) Pt-100 の温度較正
15 - 42 °C の範囲で温度較正を行った．全ての温度素子は、較正によって与えられたフィッティングパラメータを用いて測温する．

結晶の温度制御は、Pt-100 センサーを用いた PID 制御によっておこなう。これは、結晶温度の測温系とは独立しておこなう。サーミスターの定電流回路を用いると、サーミスター電流を定電流とした回路で出力電圧はサーミスター抵抗値に比例するため、AD 変換後のデータは、Steinhart-Hart 式によりサーミスター抵抗値を温度に変換したものになる。

サーミスター ($R = 10 \text{ k}\Omega$ (28°C)) は、1 つの参照抵抗と 2 つの温度素子を直列につなぎ、定電流 $I_s = 50 \mu\text{A}$ を流して使用した。1 °C あたりの電圧変化は $50 \mu\text{A} \times 250 \Omega / ^\circ\text{C} = 12.5 \text{ mV} / ^\circ\text{C}$ となる。したがって、6 digit の DVM (デジタルボルトメーター) を用いることにより sub-mK の測定が可能となる。一方、Pt-100 で安定な温度制御をおこなうには 1 mA 程度の電流を要する。この場合 1 °C あたりの電圧変化は $1 \text{ mA} \times 0.4 \Omega / ^\circ\text{C} = 0.4 \text{ mV} / ^\circ\text{C}$ となるので、高精度サーモメトリブリッジ回路を要する。また、自己加熱 (ジュール熱) は温度の読み取り誤差を生じる。サーミスターの自己加熱による誤差は、自己加熱 $P = I_s^2 R = 0.075 \text{ mW}$ を熱放散係数で割ることで見積もられ、 $0.075 \text{ mW} / (\sim 0.01 \text{ mW} / ^\circ\text{C}) \sim 7 \text{ mK}$ と見積られ、オーダーとして 数 mK の値をとる。一方、Pt-100 でも、同程度の自己加熱と熱放散係数をもつので自己加熱による誤差も同程度であると考えられる。以上のことを考慮すると、サーミスターが 1 mK 以下の感度をもち簡便なマイクロボルトメーターで測温できるので対し、Pt-100 を使用する際には高価で高精度のブリッジシステムが必要となる。このため、ビームラインの結晶の測温体としては、すべてサーミスターを用いることにした^{s)}。複数のサーミスターを定電流回路の中に直列に組み込み、参照抵抗の電圧降下を参照にしてそれぞれのサーミスターの電圧を十分精度のある DVM (Keithly2000、6.5 digit) で計測し、サーミスターの抵抗を計測する。PC には、各素子に対するフィッティングパラメータのテーブルが書き込まれており、瞬時に計算して温度を表示するようになっている。

^{s)} アナライザー結晶は 12 個、背面反射結晶 1 個に対してそれぞれ 2 つずつのサーミスターにより温度がモニターされるのでこの利便性を考えれば明らかで、高精度ブリッジ回路を複数用意することは、あまり現実的でない

2.4.3 温度スキャン

温度スキャン (エネルギースキャン) は、アナライザーの温度を固定して、背面反射結晶の温度を変化させることによりおこなう。

データの取り込みは、スタート温度 T_i 、終了温度 T_f に対して温度スロープ S 、積分カウント時間 Δt を与えることによりサンプリングポイント総数 $N = (T_f - T_i) / \Delta t \cdot S$ が算出され、全測定時間 $\Delta t \cdot N$ でのスキャンをおこなう。検出器は、積分時間 Δt の間にカウントするシグナルを積分して値を表示する。

スキャン範囲および、レファレンスとなる位置を決定するためには弾性散乱の正確なエネルギー位置 (温度位置) が重要となる。これは、あとで述べる有機ガラス試料を用いた分解能関数を測定した際に得られるピーク位置として決定される。弾性エネルギーの位置が分かれば、温度スキャンの範囲を決定することができ、適切な温度スロープと取り込み時間を選択することにより温度走査が設定可能となる。温度ステップは、エネルギー分解能の $1/20$ を目安にして取り込みのカウント時間と温度スロープを決定する。

具体的に、本実験の Si(11 11 11) 反射を用いた例について次に示す。温度スロープを 10 mK/min、カウント積分時間を 5 sec に選べば、一つのサンプリングポイント当りのエネルギーステップは平均して 0.05 meV と見積もられる。これは、エネルギー分解能 $R(\omega)$ の最大半値幅 ~ 1.5 meV の中に 約 30 点のサンプリングポイントを得ることができることに相当する。測定生データは、bin まとめ (温度エネルギー変換を行い、スペクトル毎に適切なエネルギー間隔 (ここでは 0.2 - 0.5 meV 間隔) でデータを処理する: binning) をおこなってデータを再整理する。これについては、第 4 章で述べる。データの統計精度を上げるために、必要に応じて同じ測定条件の下で再スキャンを行い、データを加算する。

2.4.4 温度スキャンの直線性と安定性

温度スキャンは、背面反射結晶の温度を一定の割合で上昇、または下降させることによっておこなう。モノクロメーターの温度制御の線形性は、同じエネルギー間隔での測定に必須となるため非常に重要である。一方、アナライザー結晶の温度も非常に高精度で安定に保たれることが必須となる。温度の安定性は、実験ハッチ内部の熱源となる、ハッチの開閉、ステッピングモーター、真空ポンプ、照明、実験によっては、クライオスタット、コンプレッサー等の影響を受けるため、実際には極めて精度の高い温度制御が要求される。

以下に、実際の測定における温度スキャンの直線性と安定性について述べる。温度変化の速さ (slope) 20 mK/min 以下の場合、PID 制御による温調システム的环境は非常によく、応答が早いのでスキャンの方向依存性はない (3 mK 以下)。

典型的な温度スキャンにおける温度の線形性および安定性について Fig.2.31 に示す。グラフは、1 スキャンあたりの時間に相当する 2 時間の間について示した。Fig.2.31(a) は温調器が制御する背面反射結晶上に取り付けられた温度素子 Pt100 の温度スロープ経時変化である。ここに表示したものは設定温度スロープは 10 mK/min で実際に利用したスキャン速度である。(a) 温調器が制御する背面反射結晶上の温度素子 Pt100 の温度スロープの経時変化 (設定温度スロープ 10 mK / min) を示たものである。(b) 背面反射結晶上の温

度素子サーミスターの温度スロープの経時変化である。(c) 温度一定で制御しているアナライザー結晶の温度の安定性 ($\leq \pm 3$ mK (2 時間)) を示たものである。(d) 背面反射結晶 (制御用、温度読み取り用) の温度とアナライザー結晶の温度 ($^{\circ}\text{C}$) の経時変化を示たものである。

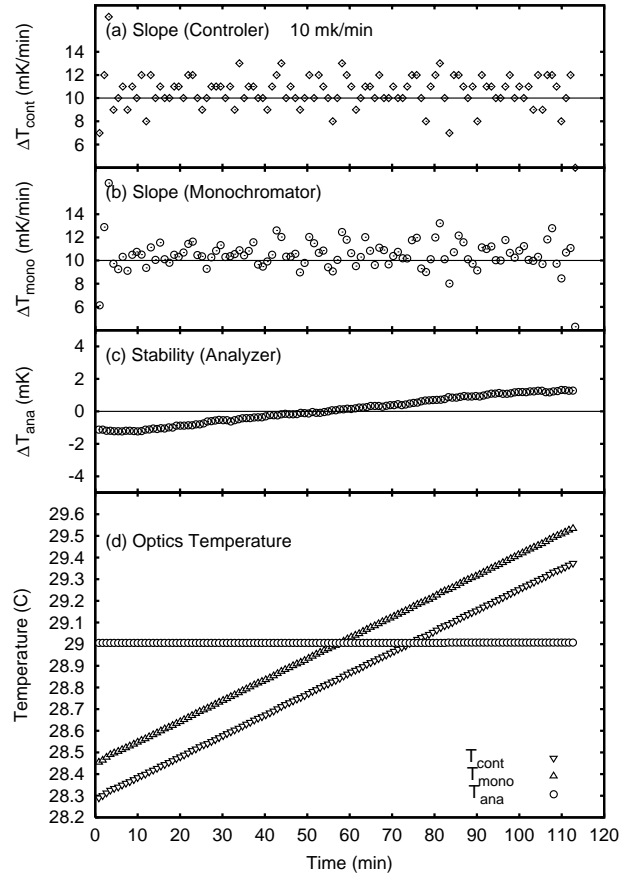


Fig. 2.31 温度スキャンにおける温度の線形性および安定性

典型的な温度スキャン (温度スロープ 10 mK / min) について表示した。(a) 温調器が制御する背面反射結晶上の温度素子 Pt100 の温度スロープの経時変化 (設定温度スロープ 10 mK / min) (b) 背面反射結晶上の温度素子サーミスターの温度スロープの経時変化 (c) 温度一定で制御しているアナライザー結晶の温度の安定性 ($\leq \pm 3$ mK (2 時間)) (d) 背面反射結晶とアナライザー結晶の温度の経時変化、シンボルはそれぞれ、cont: 温調器が制御する温度素子、mono: 背面反射結晶、ana: アナライザー結晶

2.4.5 温度－エネルギー変換 (走査温度範囲が小さい場合)

非弾性散乱実験で結晶の温度変化が小さい場合、つまり、温度走査範囲が小さい場合は、シリコンの熱膨張係数 $\alpha(T)$ が一定であるとみなせるので、次式(2.34) 式 で示すように移行エネルギー量 ΔE は、結晶の温度変化と次の関係をもつ。

$$\Delta E = -\Delta d_h / d_h \cdot E = -\alpha(T) \Delta T E \quad (2.34)$$

ここで、 d_h は回折面間隔である^{v)}。但し、 $\alpha(T)$ は、シリコンの絶対温度 T に依存することに注意が必要である。また、反射回数によって単位温度あたりのエネルギー変化は異なる。Table 2.9 に、室温近傍の結晶シリコンの熱膨張係数について表示した。

Table 2.9 室温近傍の結晶シリコンの熱膨張係数、1 K 当たりのエネルギー変化 ($\Delta E/\Delta T$)、1 meV 当たりの温度変化 ($\Delta T/\Delta E$) 結晶温度 T と反射回数 n 毎に示した。

T (K)	$\alpha(T)$ ($10^{-6}/K$)	$\Delta E/\Delta T$ (meV/K)				$\Delta T/\Delta E$ (mK/meV)			
		Si(nnn)	Si(nnn)	Si(nnn)	Si(nnn)	Si(nnn)	Si(nnn)	Si(nnn)	Si(nnn)
		n=13	n=11	n=9	n=8	n=13	n=11	n=9	n=8
295.65	2.59310	66.54	56.39	46.14	41.01	15.0	17.7	21.7	24.4
302.00	2.64364	67.95	57.49	47.04	41.81	14.7	17.4	21.3	23.9

2.4.6 温度－エネルギー変換（走査温度範囲が大きい場合）

温度変化が大きい場合、Fig.2.7 に示すように熱膨張係数 $\alpha(T) = \text{一定}$ という近似が成り立たなくなる。したがって、広い温度領域で温度スキャンをおこなった場合、正確な移行エネルギー量 ΔE は、次式 (2.35) から求める必要がある。

$$\Delta E = E_i - E_f = \frac{a(T_{ana}) - a(T_{mono})}{a(T_{ana})} \cdot E_i \quad (2.35)$$

ここで、 $E_i (= hc/2d_{mono} \sin \theta)$ 、 $E_f (= hc/2d_{ana} \sin \theta)$ 、は入射X線、出射X線のエネルギー、 T_{ana} 、 T_{ana} は背面反射モノクロメーター、アナライザーの温度である。 $a(T)$ は温度 T における結晶の格子定数であり、次式のように熱膨張係数 $\alpha(T)$ を用いてあらわされる。

$$a(T) = a_0 \left[1 + \int_{T_0}^T \alpha(T') dT' \right] \quad (2.36)$$

ここで、 a_0 、 T_0 は参照とする格子定数とその温度であり、例えば、文献値より $a_0 = 5.43102 \text{ \AA}$ は、 $T_0 = 295.65 \text{ K}$ における格子定数である。

以上より、次式が得られる。

$$\Delta E = \frac{\int_{T_{mono}}^{T_{ana}} \alpha(T') dT'}{1 + \int_{T_0}^{T_{ana}} \alpha(T') dT'} \cdot E_i \quad (2.37)$$

さらに、アナライザー結晶の温度を参照となる温度 T_0 に選べば、背面反射モノクロメーターとアナライザー間の熱膨張係数 $\alpha(T)$ の積分値とX線のエネルギーで与えられることになる。

$$\Delta E = \int_{T_{mono}}^{T_{ana}} \alpha(T') dT' \cdot E_f \quad (2.38)$$

^{v)} Si(h h h) 反射の場合、 d_h は、格子定数 a を用いて

$$d_h = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = a / h\sqrt{3}$$

極く最近の文献 [36] によると、単結晶シリコンの熱膨張係数 $\alpha(T)$ は、 $(293 \text{ K} \leq T \leq 1025 \text{ K})$ の範囲において以下の 5 次の多項式で近似される。本実験ではこれを用いた。

$$\begin{aligned} \alpha(T)/(10^{-6} K^{-1}) = & -3.0451 + 0.035705T - 7.981 \times 10^{-5}T^2 \\ & + 9.5783 \times 10^{-8}T^3 - 5.8919 \times 10^{-11}T^4 \\ & + 1.4614 \times 10^{-14}T^5 \end{aligned} \quad (2.39)$$

2.4.7 ビームラインのエネルギー分解能

エネルギー分解能、および分解能関数 (装置関数) は、厚さ 2 mm 非晶質試料 Polymethylmethacrylate (PMMA) を用いて構造因子 $S(Q)$ が最大となる Q_m 位置においてエネルギー・スキャンをすることによって得られるスペクトルを用いた。分解能関数は、実際の水銀試料が置かれる同じ環境で測定した。そのため、PMMA は高压容器内部の試料位置にセットした。PMMA の静的構造因子 $S(Q)$ を Fig.2.32 に示す。

横軸は散乱角 2θ とそれに対応する波数移行量 Q と共に表示した。 $Q \simeq 10 \text{ nm}^{-1}$ において散乱ピークが観測される。エネルギーは $E = 21.747 \text{ keV}$ で、アナライザー結晶は Q 分解能 $\Delta Q = 1 \text{ nm}^{-1}$ (θ 分解能 $\Delta\theta = 0.55^\circ$) をもつ。本研究では、高压容器の窓のアクセプタンスにより、アナライザー結晶 3 つを同時に使用する。 Q_1, Q_2, Q_3 はそれぞれ分解能関数を測定した際に選択したアナライザー結晶中心の 2θ 位置 (Q 位置) で、それぞれ 8.73, 10.07, 11.42 nm^{-1} である。これは、Fig.3.1、Table 3.1 の高压容器の散乱窓 5° を最適化したとき (厳密には 5.24°) の位置として選択された。この 3 つのアナライザーは、PMMA の Q_m 近傍に納まる。

このピークでは de Gennes narrowing によりほぼ弾性散乱が占められ、非弾性散乱の成分が極めて小さいと考えられる。したがって、装置がもつ分解能を純粋に反映するものと考えることが可能となる。

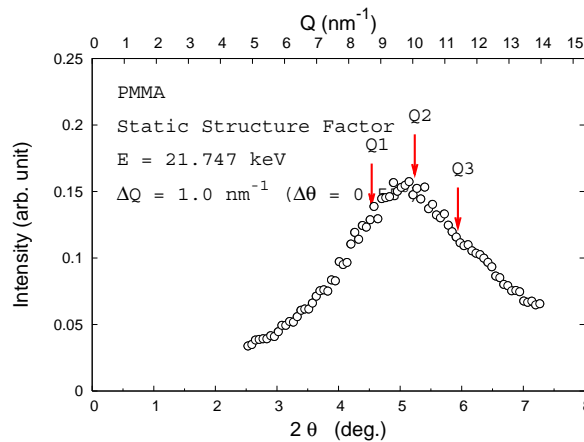


Fig. 2.32 PMMA (Polymethyl-methacrylate) の静的構造因子

横軸は散乱角 2θ とそれに対応する波数移行量 Q とともに表示した。ピーク周辺の 2θ スキャンで、原子散乱因子や偏光因子の補正はしていない。エネルギーは $E = 21.747 \text{ keV}$ 、アナライザー結晶は Q 分解能 $\Delta Q = 1 \text{ nm}^{-1}$ (θ 分解能 $\Delta\theta = 0.55^\circ$) をもつ。

Polymethyl-methacrylate (PMMA) による典型的な分解能関数の測定を Fig.2.33 に示す。エネルギースキャン (温度スキャン) による PMMA の弾性散乱を測定したものであり、背面反射配置で、モノクロメーターとアナライザーの反射次数は、Si(11 11 11) で入射エネルギーは $E = 21.7478$ keV、高压容器の 5° の窓からの散乱 X 線を用いた。この際、アナライザーが置かれる Q 位置は $Q = 8.7 - 11.2$ に相当する。横軸は相対的なエネルギー変化量とそれに対応するシリコン結晶の相対的な温度変化量で表示し、データ点はピーク強度で規格化してある。最大半値幅 (FWHM) 1.52 meV (26.7 mK) である。

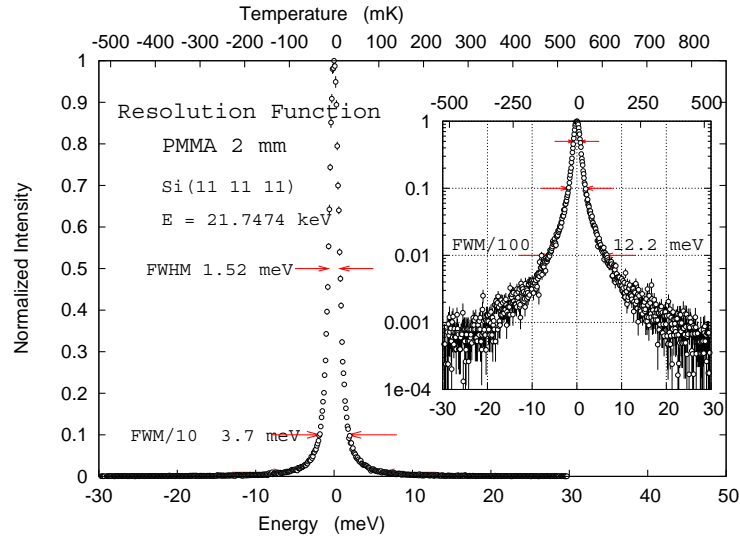


Fig. 2.33 典型的な PMMA (Polymethyl-methacrylate) による分解能関数の測定

表示したのは、2004 年 7 月の測定時点でのアナライザー結晶 1 番を用いての測定。エネルギースキャン (温度スキャン) による PMMA の弾性散乱。PMMA (2 mm) は高压容器試料ホルダー内に設置し、高压容器の 5° の窓からの散乱を観測。背面反射配置で、モノクロメーターとアナライザーの反射次数は、Si(11 11 11) で入射エネルギーは $E = 21.7474$ keV。6 m プラットホームにおけるスリットはフルオープンで $\Delta Q \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ 。横軸は相対的なエネルギー変化量とそれに対応するシリコン結晶の相対的な温度変化量で表示し、データ点は 0.1 meV サイズで bin まとめし、統計誤差と共に示した。データはピーク強度で規格化した値。挿入図は対数表示。最大半値幅 (Full Width at Half-Maximum) 1.52 meV (26.7 mK)、1/10 値幅 (Full Width at Tenth-Maximum) 3.7 meV (64.9 mK)、1/100 値幅 (Full Width at Hundredth-Maximum) 12.2 meV (214 mK)

参考文献

- [1] G. H. Lander and V. J. Emery. *Nucl. Inst. Methods in Phys. Res. B*, Vol. 12, p. 525, 1985.
- [2] E. Burkel, J. Peisl, and B. Dorner. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 13, p. 7473, 2001.
- [3] G. Sachs and J. Weerts. *Z. F. Physik*, Vol. 60, p. 481, 1930.
- [4] V. E. Bottom. *A. Acad. Brasileira Ciencias*, Vol. 37, p. 407, 1965.
- [5] H. Maier-Leibnitz. *Nucleonik*, Vol. 8, p. 61, 1966.
- [6] V. E. Bttom and R. A. Carvalho. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 42, p. 196, 1970.

- [7] B. Sykora and J. Peisl. *Z. Angew. Phys.*, Vol. 30, p. 320, 1970.
- [8] A. Freund and J. Schneider. *J. Cryst. Growth*, Vol. 13/14, p. 247, 1972.
- [9] A. Okazaki and M. Kawaminami. *Japn. J. Appl. Phys.*, Vol. 12, p. 783, 1973.
- [10] B. Dorner and R. Comes. *In Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering. Topics in Current Physics 3*. Springer, Berlin, 1977.
- [11] W. Graeff and G. Materlik. *Nucl. Instrum. and Methods*, Vol. 195, p. 97, 1982.
- [12] B. Dorner and J. Peisl. *Nucl. Instr. Meth.*, Vol. 208, p. 587, 1983.
- [13] E. Burkel, J. Peisl, and B. Dorner. *Europhys. Lett.*, Vol. 3, p. 957, 1987.
- [14] B. Dorner, E. Burkel, Th Illini, and J. Peisl. *Z. Phys.*, Vol. 69, p. 179, 1987.
- [15] F. Sette, G. Ruocco, M. Krisch, U. Bergmann, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Signorelli, and R. Verbeni. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 75, p. 850, 1995.
- [16] C. Masciovecchio, et al. *Nucl. Instrum. Methods B*, Vol. 111, p. 181, 1996.
- [17] R. Verbeni, F. Sette, M. Krisch, U. Bergmann, B. Gorges, C. Halcoussis, K. Martel, C. Masciovecchio, J. F. Ribois, G. Ruocco, and H. Sinn. *J. Synchrotron Rad.*, Vol. 3, p. 62, 1996.
- [18] H. Sinn, E. E. Alp, A. Alatas, J. Barazza, G. Boltel, E. Burkel, D. Shu, W. Sturhahn, J. P. Sutter, T. S. Toellner, and J. Zhao. *Nucl. Instrum. Methods A*, Vol. 105, p. 1545, 1996.
- [19] E. E. Alp, W. Sturhahn, H. Sinn, T. Toellner, M. Hu, J. Sutter, and A. Atlas. *AIP Conf. Proc.*, Vol. 506, p. 479, 2000.
- [20] H. Sinn. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 13, p. 7525, 2001.
- [21] A.Q.R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita, and T. Ishikawa. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 61, p. 461, 2000.
- [22] A.Q.R. Baron, Y. Tanaka, D. Miwa, D. Ishikawa, T. Mochizuki, K. Takeshita, S. Goto, T. Matsushita, and T. Ishikawa. *Nucl. Instrum. and Methods*, Vol. 467-468, p. 627, 2001.
- [23] E. Burkel. *Inelastic Scattering of X-rays with Very High Energy Resolution*. Springer, Berlin, 1991.
- [24] E. Burkel. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 63, p. 171, 2000.
- [25] T. Tanaka and H. Kitamura. *J. Synchrotron Rad.*, Vol. 8, p. 1221, 2001.
- [26] <http://www.spring8.or.jp/j/facility/bl/insertion/magtable/bl35table.html>.
- [27] K. G. Lyon, G. L. Salinger, and C. A. Swenson. *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, p. 865, 1977.
- [28] C. J. Glassbrenner and G. A. Slack. *Phys. Rev.*, Vol. 134, pp. A1058–A1069, 1964.
- [29] D. Miwa. Master's thesis, Himeji Institute of Technology, 2002.

- [30] A. Authier. *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*. Oxford University Press, 2001.
- [31] Y. Shvyd'ko. *X-ray Optics: High-energy-resolution Applications*. Springer, Berlin, 2004.
- [32] J. P. Sutter, E. E. Alp, M. Y. Hu, P. L. Lee, H. Sinn, W. Sturhahn, T. S Toellner, G. Bortel, and R. Colella. *Phys, Rev. B*, Vol. 63, p. 094111, 2001.
- [33] J. P. Sutter. *Applications of special x-ray cases in silicon crystals*. PhD thesis, Purdue University, 2000.
- [34] Yu. V. Shvyd'ko and E. Gerdau. *Hyperfine Interact.*, Vol. 123/124, p. 741, 1999.
- [35] YSI Precision Thermistors, Yellow Springs Instruments, Inc., Yellow Springs, Ohio, 1977.
- [36] H. Watanabe, N. Yamada, and M. Okaji. *Int. J. Thermophys.*, Vol. 25, p. 221, 2006.

第3章 高温高压測定技術と流体水銀の X 線非弾性散乱測定

3.1 まえがき

本章では、温度 2000 K、圧力 2000 bar に及ぶ水銀の超臨界状態の X 線実験を可能にする高温高压測定技術に関して詳細に述べる。

はじめに、(3.2) 節において流体金属の高温高压測定技術について概括する。次に、(3.3) 節において、He ガス圧縮を用いた高压容器について述べる。その後、(3.4) 節において、単結晶サファイア製試料容器について説明をおこなう。さらに、(3.5) 節において、高温高压環境を制御する制御システムについて概説する。(3.6) 節では、X 線非弾性散乱測定について詳細に述べる。また、本実験装置の構造上、X 線は試料のみならずサファイア製試料容器、圧力媒体である He ガス、さらに Be 耐圧窓から生じるバックグラウンドの散乱を強く拾い、純粋なシグナル成分を分離するため実質的に補正を要する。したがって、シグナルに対するバックグラウンドの割合は重要な問題である。また、バックグラウンドの評価は同じ装置で他の試料を測定する際にも、シグナルのカウントレートを見積もる際に極めて有用な情報となる。(3.7) 節では、実験でのバックグラウンドについて言及する。(3.8) 節では、吸収補正によりバックグラウンドを差し引いた正味のシグナルからの散乱について述べる。測定データの詳細な解析及び議論は第 4 章においておこなう。

3.2 高温高压技術

高温高压下、さらに言えば高い反応性をもつ条件下での実験は、研究者にとって常に挑戦的である。液体金属の研究分野ではいくつかの実験法が提案されている [1]。流体金属を研究する実験的研究者にとって困難な問題の一つは、高温下における試料セルとの反応によって試料に不純物が混ざる点にある。したがって、試料セルは流体試料との間で化学的不活性である必要があり、使用可能な材質は数点のみに限られる [1]。水銀に限っていえば、1700 °C までならば、単結晶サファイアの使用が可能である。二番目の問題は、試料セルが圧力に対して安定に保持できないことである。多くの研究者がこれを解決するためにとった方法は、セルとそれに付随するヒーター熱源を高压容器の中部に置くというものである。この高压容器（オートクレーブ）の構造の特徴は、以下のように要約される。

1. 高压容器内部の高温部に可能な限り熱絶縁を施し、容器外側壁面の温度を室温程度まで下げる。

2. 高圧容器に圧力媒体を満たすことで、セル内の試料が感じる圧力を容器内圧力と同じ条件にする。
3. 不活性ガスで充填した高圧容器には内熱型の炉を設置し、高圧容器外壁からの熱の伝達を遮断する。また炉は温度調整機構により高圧容器外から独立に制御を行う。
4. 内熱型高圧容器の使用は、セルの機械的ストレスを無くすが、一方でガスの対流により熱が急激に移動する。対流は、温度が思うように上がらなかったり、熱の安定性を妨げ、温度勾配を形成する。そこで熱の対流を防ぐために、高圧容器内部の隙間をアルミナ粉末などの断熱材で充填する。

3.3 X線非弾性散乱用高圧容器

本節では、田村ら [2, 3] によって開発された高圧容器をもとにして新たにX線非弾性散乱実験用に開発された高圧容器について簡単に述べる。

3.3.1 X線非弾性散乱用高圧容器

高温高圧下の金属流体実験に使用したX線非弾性散乱高圧容器(尺度 $S=1/2$)を Fig.3.1 に示す。(a)は断面図、(b)は上面図である。高圧容器はヘリウムガスを圧縮媒体とした内熱型で使用上限 (2000 K, 2000 bar) シリンダーと上下フランジより構成される上下フランジとシリンダーは、O-リングにより圧力シールが施されている。シリンダーには入射側、出射側に Be のX線透過窓が設けられている。Table 3.1 に示すように複数設置された Be 窓の組み合わせにより、耐圧条件を満足しながら尚、複数の散乱X線を取り出すことを可能にしている。上フランジには高圧配管が連結され、高圧ガス発生装置からの加圧減圧はすべてここを通じて行われる。下フランジからは容器内部へ向けたヒーターおよび熱電対の導線取出口が設けてあり、ここでは高圧シールと電氣的絶縁が同時に達成されている。容器側面には水冷ジャケットが取付られており、容器の温度上昇を制御し、容器の強度低下と圧力シール部での破損を抑止する。

高圧容器の窓の組み合わせによる観測可能な散乱X線領域について Table 3.1 に示す。窓に割り当てた番号、記号は Fig.3.1(b) の入射窓、出射窓の選択方法を意味する。本実験で用いたものを太字で表示した。散乱角 2θ は窓の加工精度から見積もられる最大誤差とともに示した。実験に先立ち、散乱角 2θ は最適化をおこなって、最適位置を決定する。Table 3.1 の 'Cell Orientation' は、入射ビームに対するサファイアセルのセットアップ上の方向を示したもので、同じ文字の場合は、容器内部の試料ホルダーを変更することなく測定可能となる。各角度において測定可能なおおよその波数移行量を $E = 21.75 \text{ keV}(\text{Si}(n \text{ n n}), n = 11 \text{ の場合})$ について示した。

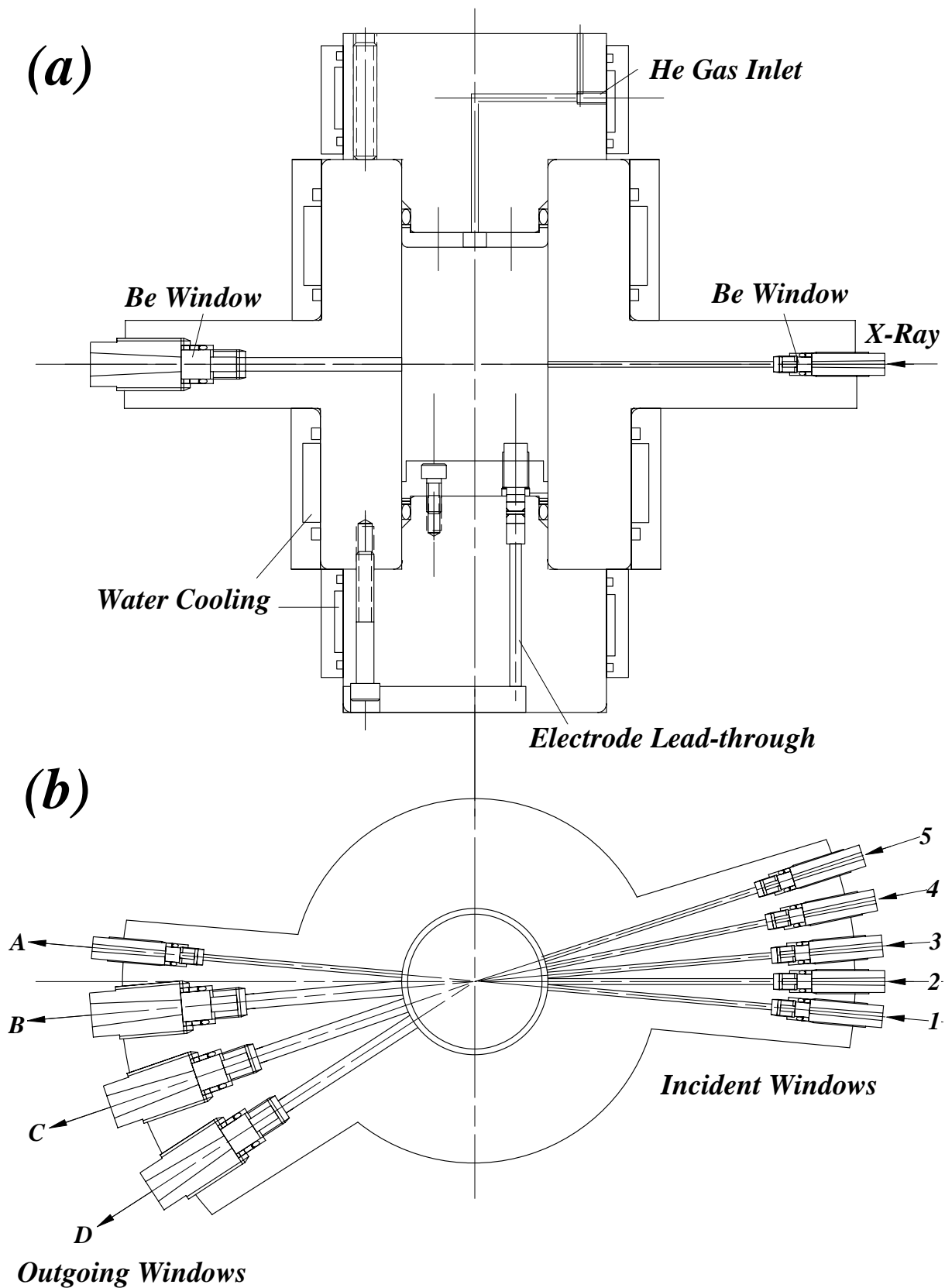


Fig. 3.1 高温高圧下の金属流体実験に使用したX線非弾性散乱高圧容器(尺度 $S=1/2$)

(a)断面図 (b)上面図、高圧容器はヘリウムガスを圧縮媒体とした内熱型で使用上限 (1700 °C, 2000 bar) シリンダーと上下フランジより構成されるシリンダーには入射、出射側に Be のX線透過窓が設けられている。複数設置された Be 窓の組み合わせ (Table 3.1) により、耐圧条件を満足しながら尚、Table のように複数の散乱X線を取り出すことを可能にしている。上フランジに高圧配管が連結され、加圧減圧はすべてここを通じて行われる。下フランジからは容器内部へ向けたヒーターおよび熱電対の導線取出口が設けてあり、ここでは高圧シールと電気的絶縁が同時に達成されている。容器側面には水冷ジャケットが取付られており、容器の温度上昇を制御し、容器の強度低下と圧力シール部での破損を抑止する。

Table 3.1 高圧容器の窓の組み合わせによる観測可能な散乱X線領域

窓に割り当てた番号、記号は Fig.3.1(b) の入射窓、出射窓の選択方法を意味する．本実験で観測したものを太字で表示した．各角度において測定可能なおおよその波数移行量を $E = 21.75 \text{ keV (Si(n n n), } n = 11 \text{ の場合)}$ について示した

2θ	2θ error	Incident Window	Outgoing Window	Accessible Q (nm^{-1})	Cell Orientation	Remarks
0°	$\pm 0.2^\circ$	1	A	0	a	direct beam
0°	$\pm 0.2^\circ$	3	B	0	c	direct beam
1°	$\pm 0.5^\circ$	5	C	2 - 4	b	used
5°	$\pm 0.2^\circ$	2	B	8 - 11	a	used
7.5°	$\pm 0.5^\circ$	4	C	13 - 15	d	unused
10°	$\pm 0.3^\circ$	1	B	18 - 21	a	used
14°	$\pm 0.45^\circ$	3	C	26 - 28	c	unused
15°	$\pm 0.5^\circ$	5	D	27 - 30	b	used
19°	$\pm 0.35^\circ$	2	C	35 - 38	a	used
21.5°	$\pm 0.5^\circ$	4	D	39 - 42	d	unused
24°	$\pm 0.45^\circ$	1	C	44 - 47	a	used
28°	$\pm 0.45^\circ$	3	D	52 - 55	c	unused
33°	$\pm 0.35^\circ$	2	D	61 - 64	a	unused
38°	$\pm 0.45^\circ$	1	D	70 - 73	a	unused

3.3.2 圧力フレーム

圧力容器架台および高圧フレームを Fig.3.2 に示す。測定に際して、高圧容器は高圧フレーム内に収められる。高圧フレーム自身は圧力容器架台によって保持され試料ステージ上に設置される。高圧下において、高圧容器のフランジとシリンダーは高張力鋼による□型の一体物の枠内に収められる。高圧下において、上下フランジが外側に飛び出そうとする力は十分な強度をもつフレーム自身の枠によって押さえ込まれる。このフレーム型の方式では、フランジとシリンダーをボルトで固定する方式と比較して、高圧容器自身の大きさをコンパクトにすることが可能になる。高圧フレーム自身は圧力容器架台によって保持され試料ステージ上に設置され実験がおこなわれる。

3.3.3 圧力封止(圧力シール)

高圧ガスの圧力封止(圧力シール)は、超臨界状態のような極めて高い圧力精度で長時間安定した測定条件を得るため、装置に要求される機能(X線透過窓、電極)を満足しつつ、ガス漏れのない緊密なシール部が必要とされる。同時に、圧力シール部は高圧ガスという危険を伴うため、極めて慎重な取扱いを要し、安全で安定した構造をもつことも重要な点である。

高圧ガスの圧力シール部について Fig.3.3 に示す。

(a) は、高圧容器フランジに設けられた Bridgeman 型の圧力シールで、電極部について示したものである。下部フランジには、容器内部へ向けたヒーターおよび熱電対の導線取

High Pressure Frame

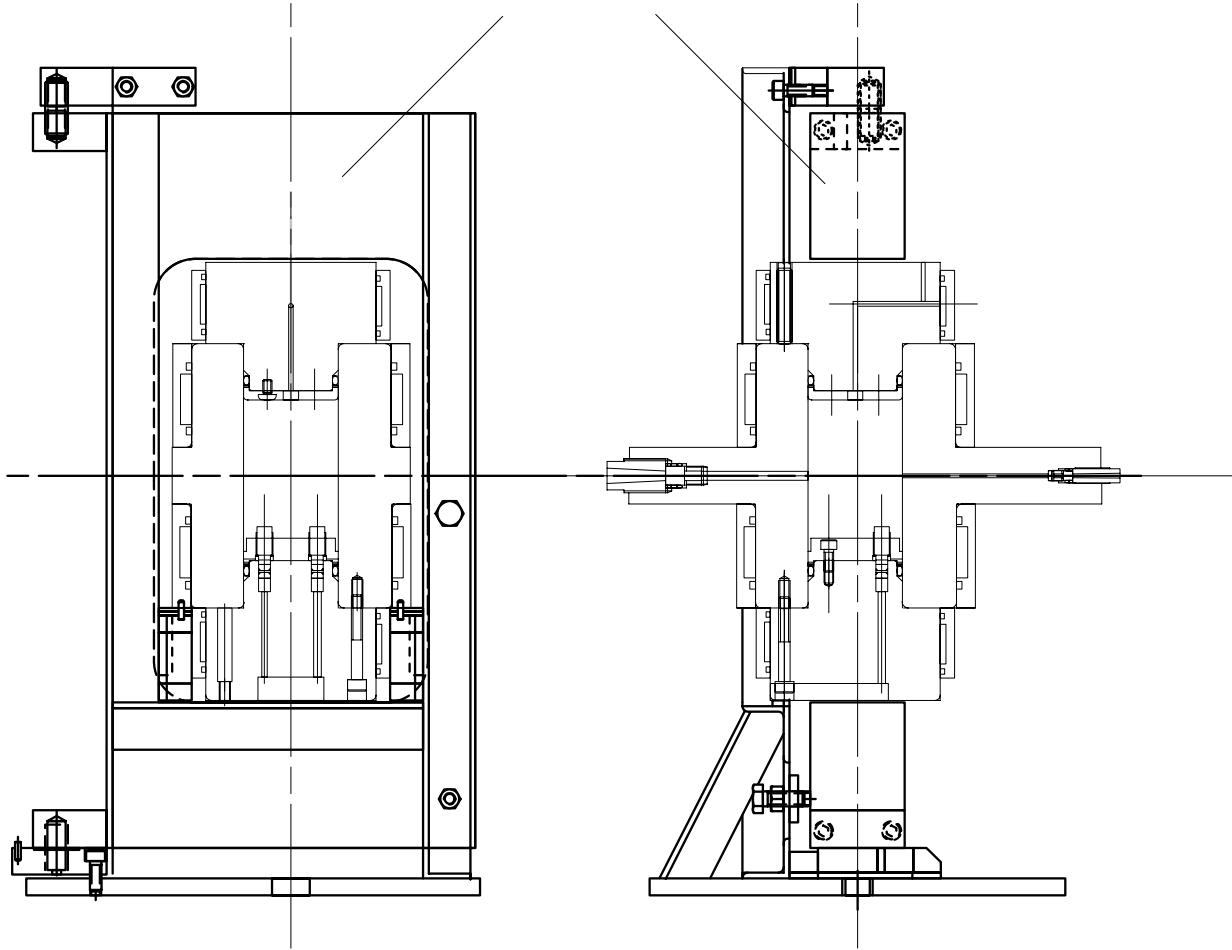


Fig. 3.2 圧力容器架台および高圧フレーム (尺度 $S=1/4$)

圧力容器架台および高圧フレームを太線、高圧フレームに収められた高圧容器を細線で表示した。高圧下において、高圧容器は超高張力鋼による \square 型の一体物高圧フレーム枠内に収められる。高圧フレーム自身は圧力容器架台によって保持され試料ステージ上に設置され実験がおこなわれる。

出口が設けてある。ここで重要なことは、高圧シールと電氣的絶縁が同時に達成されていることである。左が熱電対線、右はヒーター電極棒の導入口である。図中の番号はそれぞれ、1. (SUS304)、2. (ベークライト)、3. (テフロン)、4. (真鍮)、5. (テフロンチューブ)、6. (アルミナ管)、7.(グラスウールチューブ) を示す。

(b) は、高圧容器シリンダーに設けられた耐圧 Be 窓部について示したもので、上側が入射窓、下側は出射窓である。それぞれ、1. 押えネジ、2. Be 窓 ($\phi 5 \times 5$, $\phi 10 \times 10$)、3. バックアップリング、4. O-リング、5. Δ -リング、6. 支えネジ を示す。

(c) は、高圧容器のシリンダーとフランジの間のシール部について示したもので、直接のシールはバイトン O-ring である。

容器側面には水冷ジャケットが取付けられており、容器の温度上昇を制御することによって、容器の強度低下を抑制している。これは、同時に圧力シール部での高温破損も抑止している^{a)}。

^{a)} 高圧ガスシール部であるバイトン や テフロンの高温下での機能低下を抑えるため。

High-Pressure Gas - Pressure Seal

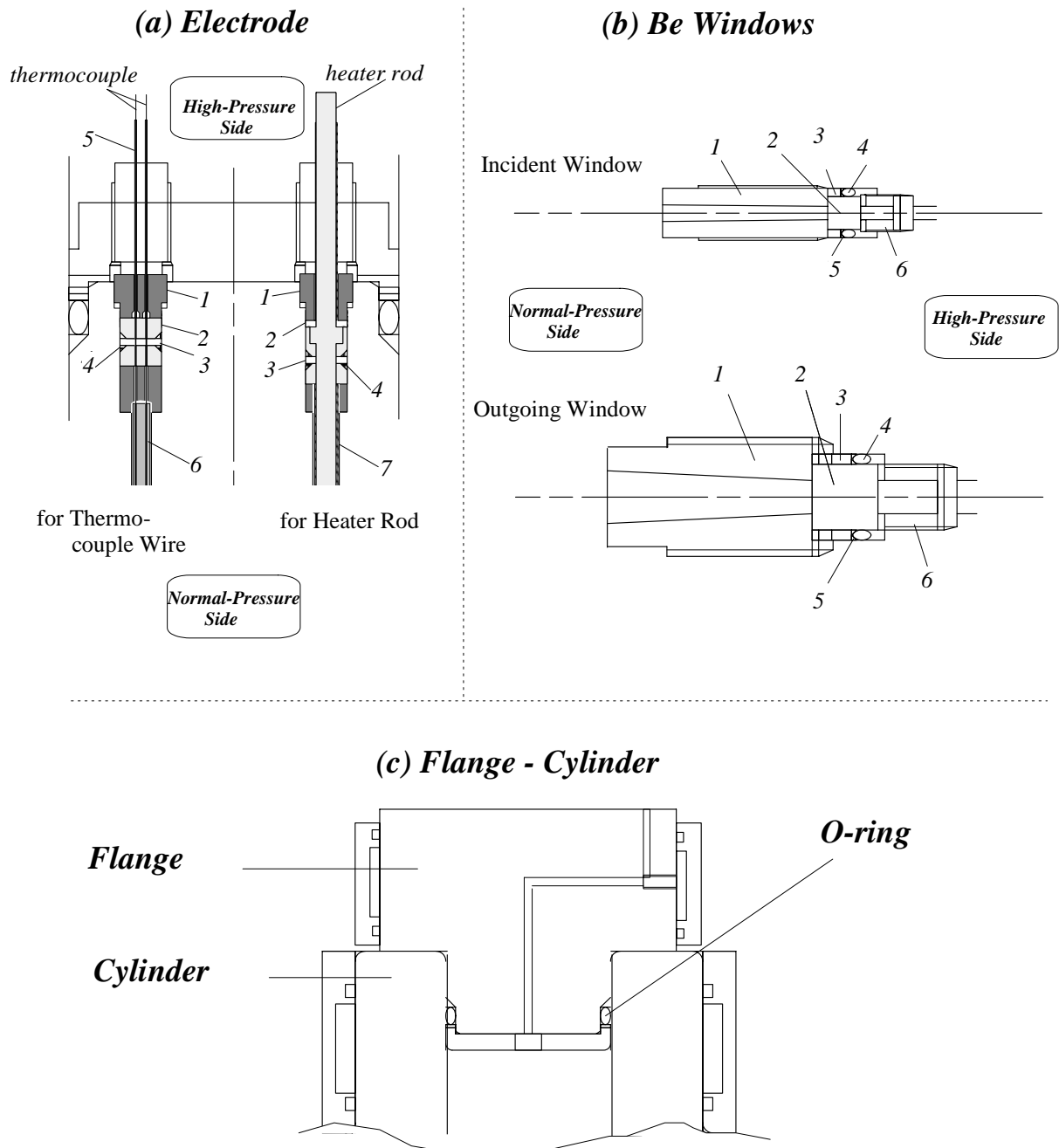


Fig. 3.3 高圧ガス圧カシール ((a)(b)尺度 S=1/1, (c)尺度 S=1/2)

(a) 高圧容器フランジに設けられた電極部(左：熱電対線、右：ヒーター電極棒) Bridgeman 型の圧カシールで、1. (SUS304)、2. (ベークライト)、3. (テフロン)、4. (真鍮)、5. (テフロンチューブ) 6. (アルミナ管) 7.(ガラスウールチューブ)。

(b) 高圧容器シリンダーに設けられた耐圧 Be 窓部 (上：入射、下：出射側) 1. 押えネジ、2. Be 窓 ($\phi 5 \times 5$, $\phi 10 \times 10$)、3. バックアップリング、4. O-リング、5. Δ -リング、6. 支えネジ。

(c) 高圧容器フランジとシリンダーの間の O-ring によるシール。

3.4 単結晶サファイア製試料容器

本節では、田村ら [2,3] によってX線回折・散乱実験用に開発された単結晶サファイア製試料容器について簡単に述べる。高温下の流体試料を安定に保持する場合、特殊なセルを用いる必要がある。セルには、高温下での試料に対する化学的耐性とさらにX線を効率的に透過させることが要求される。単結晶サファイアセルの利用は、この条件を満足することができる。極く薄い試料厚みをもつ単結晶サファイアセルの利用は以下の方法で可能となる。Fig.3.4 (c) に示すように、片端封止サファイア管 (I.D.= 2.5 mm, O.D.= 3.5 mm) がもう一回り大きい片端封止サファイア管 (I.D.= 3.5 mm, O.D.= 4.5 mm) に挿入され、その間に Fig.3.4 (b) のような試料スペースを確保した構造になっている。このサファイア管に垂直に立つ試料溜用のサファイア管は、前述の 2 つのサファイア管に接続され、高温セラミック材で接着される。ここでは、同時に密封がおこなわれる。Fig.3.4 (b) に示したサファイアセルの試料スペースの拡大図に示したように、X線が照射される試料スペースの両サイドには、 $150\text{ }\mu\text{m}$ の厚みをもつサファイア壁が存在する。X線は、試料による散乱・吸収の他に、サファイア壁による散乱・吸収を伴う。ここで、サファイア壁 ($150\text{ }\mu\text{m} \times 2$) のX線透過率は本実験で使用するエネルギー 22 keV において約 80 % となる。試料空間厚みは、そのときの試料の密度におけるX線吸収距離と等しくなるように選択されるのが最も望ましい。しかし、測定する全ての密度に合う試料セルを複数用意して実験を行うのは現実的に難しいので、高密度と低密度側で 2 種類 (~ 20 、 $\sim 200\text{ }\mu\text{m}$) 程度を用意することにより液体から高密度気体までの領域をカバーすることができる。

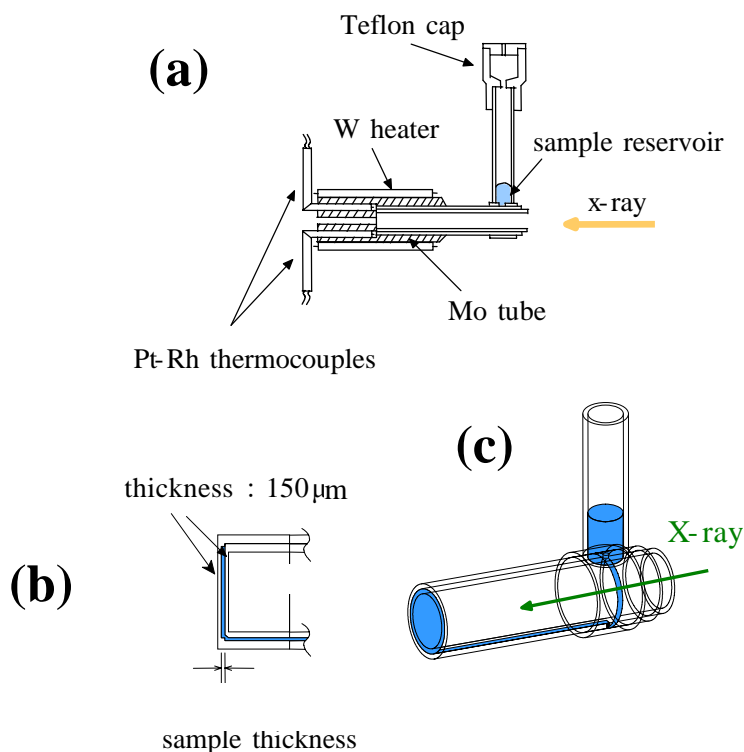


Fig. 3.4 サファイア製試料容器模式図 [2,3]

(a) タングステンヒーターを取りつけた Mo 製炉芯管にセットされたサファイアセルの模式図、(b) サファイア製試料セルのX線照射部、(c) 試料溜からX線照射部までの試料パスの模式図

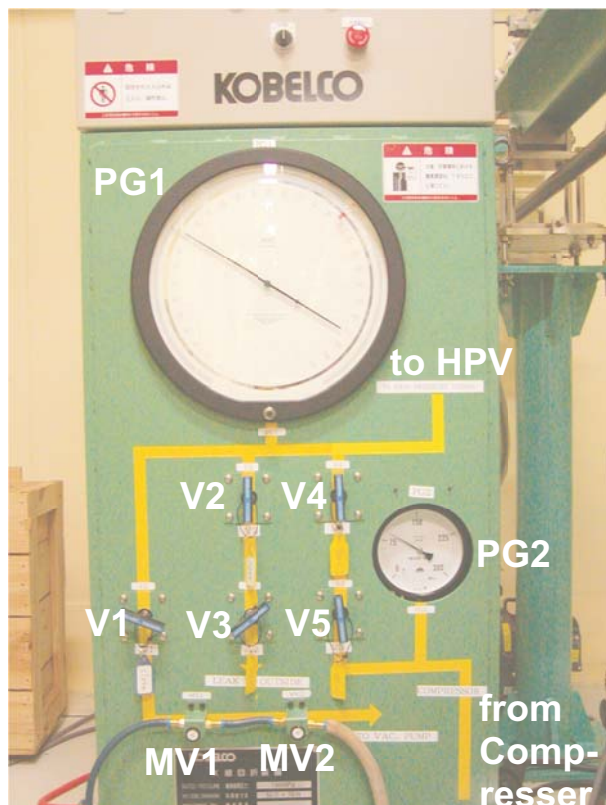
3.5 高温高压実験操作システム

Fig.3.5 に本実験に用いた高压ガス製造システムと温度コントロールユニットの写真を示す。また、その操作系统模式図を Fig.3.6 に示す。Fig.3.6 の中の左上にはシステムのラインについて凡例を表示した。

大きく次の 7 つのセクションより構成される。それぞれのセクションの役割について以下説明をおこなう。

1. He のガスポンベによるガスの供給セクション：
純度 99.9999 % の高純度 He ガスを使用。
2. 高压ガス製造システム：
神戸製鋼所製の高压ガス製造システム(外観 Fig.3.5(a)) で油圧による高压ガスの発生と精密高压力計によって高压容器内の圧力制御をおこなう。高压ガスの発生機構は、油圧ユニットと He ガス圧縮ユニットより成る。V1 ~ V5 は高压バルブを示す。V2 は特にニードルバルブとなっている。メインの精密高压力計には、精密ブルドン管式圧力計 (Heise gauge) が使用されている。ここで、ゲージ PG1 の最小目盛は 0.2 MPa、フルスケール 300 MPa である。実験では、0.1 MPa の精度で圧力の読み取りをおこなう。
3. He ガス排出システム：
減圧の際に生じる He ガスは高压ホースを通して実験ハッチ外へ放出される。
4. 真空排気システム：
スクロールポンプに連結され、サファイア製試料容器先端部への試料入れ込みに先立ち、高压容器内部を真空にする。また、高压容器内部を高純度ヘリウムガスで置換する際に使用する。M1、M2 は、急激な負圧により試料が攪乱されることを防ぐための排気速度調整用バルブである。
5. 高压容器冷却システム：
高压容器内部は最大で 2000 K まで上昇する。従って容器は効率的に冷却される必要がある。(設計上の使用温度は 200 °C)。これは、容器の強度低下と、圧力シールの破損を防ぐためである。高压容器の水冷ジャケットへはチラーにより冷却水が供給され、容器の温度上昇を制御する。
6. 温度調整システム：
高压ガス下における試料温度を極めて精密に制御する。炉芯管に挿入した熱電対により試料温度を測定し、同時に温度調整器 (温調ユニット 神戸製鋼所製、外観 Fig.3.5(b)) によって炉芯管周りのヒーター線に流す電流を調整することにより、試料部の温度をコントロールする。
7. 高温高压セクション：
高压容器は実験ハッチの試料ステージ上に設置され、測定に先立ち、高压配管、ヒーターおよび熱電対の導線、冷却水配管が連結される。

高圧容器 から conversion joint ^{b)} までの配管は、Harwood 社製特殊高圧チューブ (外径 1/8" × 内径 0.025") を用いて接続される。6. の 温度調整システムは実験ハッチ外に設置され、6. を除いた 1. ~ 7. のシステムは、全てハッチ内に設置されている。尚、BL35 の実験ハッチ (Analyzing hutch) は、高圧ガス製造施設として国の特別認可を取得しており、これにより、はじめて高圧ガスの使用が可能となる。



(a) 高圧ガス製造システム．油圧による高圧ガスの発生と精密高圧力計によって高圧容器内の圧力制御をおこなう．実験ハッチは、高圧ガス製造所として国(高圧ガス保安協会)の特別認可を得ている．



(b) 試料温度コントロールユニット．高圧下での試料の温度測定および制御をおこなう

Fig. 3.5 神戸製鋼所製の高圧ガス製造システムと温度コントロールユニット

^{b)} ハッチ内に設置された圧力発生ユニットから試料ステージ近傍 (conversion joint) までは高圧配管により延長敷設されている

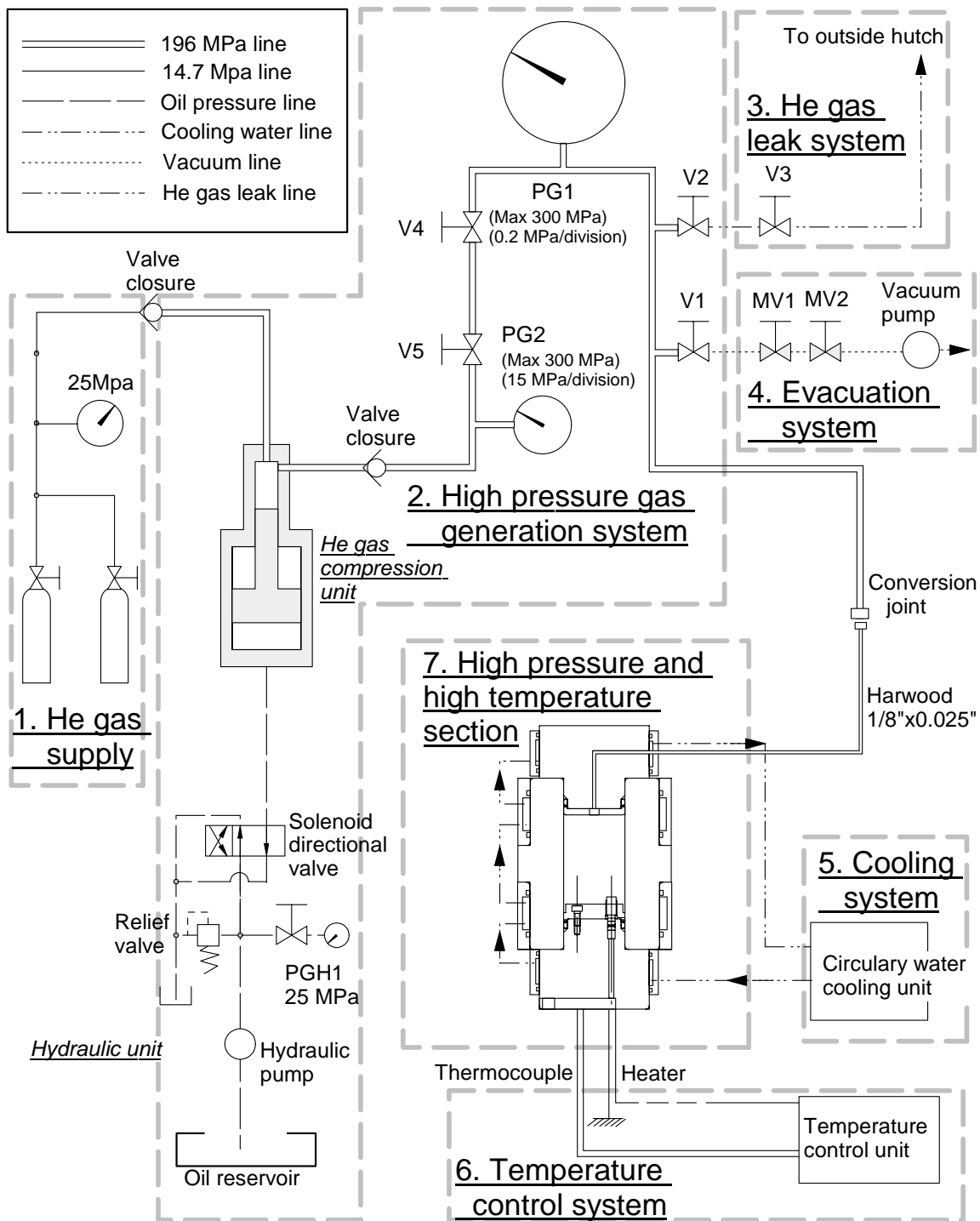


Fig. 3.6 He ガス圧縮による高压容器を用いた高温高压実験操作系统模式図

7つのセクションより構成される。1. He ガスボンベによるガスの供給セクション。2. 高压ガス製造システム：油圧による高压ガスの発生と精密高压力計による圧力制御をおこなう。3. He ガス排出システム：減圧の際にガスを実験ハッチ外へ放出する。4. 真空排気システム：試料入れ込みに先立ち、高压容器内部を真空にする。また、高压容器内部を高純度ヘリウムガスで置換する。5. 高压容器冷却システム：高压容器の水冷ジャケットへ冷却水を供給し、容器の温度上昇を制御する。6. 温度調整システム：高压ガス下における試料温度を極めて精密に制御する。7. 高温高压セクション：高压容器は実験ハッチの試料ステージ上に設置され、高压配管、ヒーターおよび熱電対の導線、冷却水配管が連結される。

3.6 流体水銀の高分解能 X 線非弾性散乱測定

これまで、スペクトロメーターの原理や、高温高压測定技術の詳細について第 2、3 章で述べてきた。本節では、実際に高分解能 X 線非弾性散乱法と高温高压測定技術を組み合わせた流体水銀の測定について述べる。

実験は、SPRING-8 の高分解能 X 線非弾性散乱ビームライン (BL35XU) [4, 5] でおこなった。第 2 章のビームライン箇所 で記載した様に Si(11 11 11) の背面反射により試料位置においてフラックス強度 3×10^9 photons/sec、エネルギー分解能 $\Delta E = 0.8$ meV (FWHM) が得られる。このとき、X 線の入射エネルギーは 21.747 keV で Bragg 角は $\theta_B = 89.98^\circ$ ($\Delta\epsilon \approx 0.3$ mrad) である。

スペクトロメーター (10 m 水平アーム先端) には 4×3 個の球面アナライザー結晶が Fig.2.26 のようにマウントされている。本実験で使用する高温高压容器は、Fig.3.1 のように耐圧 Be 窓をもっているため、その試料位置からの見込み角によって使用できるアナライザー、つまり、測定上の Q 点の数は制限され、最大 3 個となるしたがって、本実験では、1 スキャンの測定によって同時に 3 つの隣接するアナライザーを使用し、3 つの Q 点からの非弾性散乱スペクトルを同時に得ることができる。スペクトロメーターの分解能は、アナライザー結晶 1 つづつがもつ性能および最適化アラインメントによってそれぞれ異なるが、本実験で使用したものは最大半値幅で 1.5 ~ 1.8 meV の中に収まる^{c)}。

また、本実験で使用する高压容器は、サンプルステージ上の標準仕様内に収まらない。このため、水平アーム上のサンプル側に設置された検出器は、サンプル位置から遠ざかる方向へ移動させる必要がある。このとき検出器を移動させる距離は 240 mm で、これはアナライザ結晶の曲率 9800 mm からみれば僅かなようであるが、第 2 章で述べたようにこの配置の変化が分解能に与える影響は少なくはない、また当然アナライザーの再調整を要する。波数移行量 Q の分解能 ΔQ は、水平アーム 6 m の地点に設置されたスリットで調整可能であるが、本実験では散乱強度を優先し、全てフルオープンにしたので、全ての Q 点に対して $\Delta Q \sim 1$ nm⁻¹ (FWHM) であった。これは、 $E = 21.747$ keV において、アナライザー結晶が受け入れる立体角に相当する。

使用した水銀試料 (純度 99.999 %) を Fig.3.4 の単結晶サファイア製試料容器の中に保持した。水銀試料厚みは幅広い密度 ($\rho = 13.6 \sim 1$ gcm⁻³) に亘って測定するため、一つの試料厚みで全てを賄うことは不可能である。また、理想的には、各密度に対してその吸収距離で測定するのが理想的であるが、限られた時間内での測定となるためそうはいかない。試料厚みは、高密度側と低密度側で 2 種類用意して用いた (高密度側 ~ 20 μ m、低密度側 ~ 200 μ m)。試料厚みは、非常に薄いため実際の試料空間の厚さは X 線吸収から見積ることにより判定できる。同じ試料厚みなら低密度化により透過率が下がり散乱強度は増えるが、その分バックグラウンドも増えることになる。したがって各測定条件 (温度、圧力) 毎に透過率を測定しておき、後でバックグラウンドの補正をおこなう。

すでに述べたように、必要な高压は、He ガスを圧力媒体としたガス圧縮によって得る。Fig.3.1 の高温高压容器を用いて 2000 K、2000 bar までの高温高压発生が可能である。高

^{c)} 実験データは一度のビームタイムで得られたものではないので、使用したアナライザー結晶の性能は測定した時期により異なる。

圧容器には、X線透過窓として Be 窓が設けられている。Be のサイズは入射側で $\phi 4 \times t5$ 、出射側で $\phi 4 \times t5$ 1 つと $\phi 10 \times t10$ の 3 種類より成る。従って、X線は Be 15 mm、高圧下の He ガスを 150 mm、単結晶サファイア製試料セル $150 \mu\text{m} \times 2$ とさらに、水銀試料を通過してその散乱を観測することになる。

散乱X線の角度(2θ)は $2\theta = 1^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 19^\circ, 24^\circ$ である。これは Fig.3.1 の窓を Table 3.1 のように選択することによって可能となる。動的構造因子のパラメータ Q は 2θ 軸を移動させることにより変更できる。パラメータ ω 、つまりエネルギー स्कаныは背面反射結晶とアナライザー結晶の相対的な温度差によって決まり、アナライザー結晶の温度を一定に保ったまま、背面反射結晶の温度を変化させることによっておこなう。2 つの結晶の温度が等しくなったとき検出器に入るフォトンがサンプルとの間にエネルギーの授受が無い弾性散乱となる。背面反射結晶の温度がアナライザー結晶に対して相対的に高くなる領域で検出器が観測する散乱X線は、サンプルからのエネルギーを受けたもので、これは、サンプルの立場から観ればエネルギーを損失したことになる。温度が逆のときはその反対である。各温度 स्कаны(エネルギー स्कаны)は、温度スロープ $0.008 \sim 0.010^\circ\text{C}/\text{min}$ 、走査エネルギー範囲は $\pm 20 \sim 25\text{meV}$ で、1 स्कаны当りの測定時間は、およそ 90 ~ 120 分。統計精度を確保するために、散乱強度の低い測定条件では、これを複数回行って重ね合わせる操作をおこなった。少ないものは 1, 2 回、多いもので 10 回程度の重ね合わせをおこなった。

入射窓の変更はサンプルステージの θ 軸を回転させることによって可能となるが、試料セルが高圧容器内部に固定されているため、全ての入射窓を同じ試料セルのセットアップで利用することは不可能である。入射窓を大きく変更する際には、高圧容器のセットアップの段階でセルの配向も同時に変更しなければならない。例えば、 $2\theta = 1^\circ$ と 5° の窓を利用する場合には、それぞれ角度におけ高温高圧実験が終わる度に、高圧容器を解体してセルの向きを変えなければ成らない。したがって、同じ密度の測定であっても、一度のビームタイムで全ての Q を測定することは時間の制約から不可能に近い。同じことが、試料厚みに対しても言える。高密度と低密度を一度に測定するのは不可能である。このため、この種の研究には継続的で長期間に亘る実験が必要となる。

3.7 バックグラウンドの評価

試料自体からのシグナルの他に、He ガス、試料セル、Be 耐圧窓、高圧容器周辺の空気散乱、検出器のノイズ等によるバックグラウンドがある。このうち、最も大きく影響を及ぼすのが He ガスからの散乱である。また、検出器のノイズレベルは 0.001 Hz 程度であるので、この要因はほぼ無視できる。したがってバックグラウンドの原因となるのは、He ガス、試料セル、Be 耐圧窓による散乱である。ここで、バックグラウンドの大きさは、散乱角、各温度圧力条件下で異なる。また、同時にシグナル成分も散乱角、温度圧力により散乱強度が異なるため、バックグラウンドを予測することは容易ではない。したがって、特に低角 ($Q < \sim 20\text{ nm}^{-1}$) の散乱に対して、バックグラウンドの測定は、厳密に行う必要がある。両成分比はスペクトルの統計精度を左右する。そのため、バックグラウンドの評価は、散乱強度の低い Hg 試料からのシグナル成分を十分な統計精度で取り出す必要がある。限

られたビームラインの使用時間等を考慮すれば、これは非常に重要な問題である。本節では、本研究でおこなった流体水銀の非弾性散乱のバックグラウンド評価法について述べる。

Fig.3.7 は、 $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ におけるシグナル対ノイズ (バックグラウンド) 比 (S/N) について低密度化過程の変化を密度毎に表示したものである。ここで、 $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ は $2\theta = 2.0^\circ (E = 21.747 \text{ keV})$ に相当する。シグナル+バックグラウンド成分を \circ で示し、棒線で陰影をつけた部分が吸収補正後のバックグラウンド成分である。

$Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ では、面積強度で大まかに見積もって S:N = 4:1 ($\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$)、1:1 (12.4 gcm^{-3})、0.3:1 (11.0 gcm^{-3})、0.3:1 (9.2 gcm^{-3})、0.8:1 (9.0 gcm^{-3})、0.5:1 (8.2 gcm^{-3})、0.7:1 (6.8 gcm^{-3})、1:1 (5.8 gcm^{-3})、2:1 (5.0 gcm^{-3})、3:1 (4.0 gcm^{-3})、2:1 (3.0 gcm^{-3})、2:1 (2.1 gcm^{-3})、1.5:1 (1.0 gcm^{-3}) である。

Fig.3.8 は、 $Q=8.7 \text{ nm}^{-1}$ におけるシグナル対ノイズ比 (S/N) について低密度化過程の変化を密度毎に表示したものである。高压容器の 5° の窓から散乱される $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ ($2\theta = 4.5^\circ (E = 21.747 \text{ keV})$) では、面積強度で S:N = 4:1 ($\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$)、3.3:1 (12.4 gcm^{-3})、1.2:1 (11.0 gcm^{-3})、1.7:1 (9.2 gcm^{-3})、1.4:1 (9.0 gcm^{-3})、1.9:1 (8.2 gcm^{-3})、2.3:1

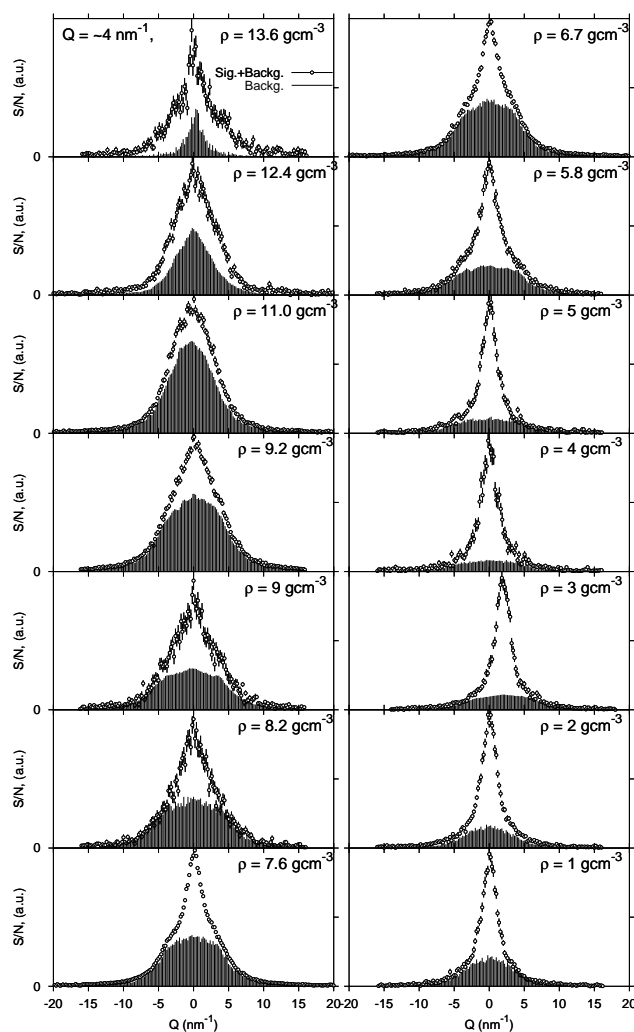


Fig. 3.7 シグナルとバックグラウンドの評価 (SN比) ($Q = 4 \text{ nm}^{-1}$)
 ここで \circ は、実際の測定で得られるバックグラウンドを含んだ試料からの散乱、棒線はバックグラウンドのみの成分、差し引いた成分が正味のシグナルからの散乱。

(7.6 gcm⁻³)、2.7:1 (6.8 gcm⁻³)、2.5:1 (5.8 gcm⁻³)、2.4:1 (5.0 gcm⁻³)、3.5:1 (4.0 gcm⁻³)、11:1 (3.0 gcm⁻³)、10:1 (2.1 gcm⁻³)、7:1 (1.0 gcm⁻³) である。

高圧容器の 10°以上の窓から ($Q > \sim 20 \text{ nm}^{-1}$) のシグナルに対するバックグラウンドの寄与は実質無視できる。したがって、バックグラウンドの一番の要因となる He ガスからの散乱は、 Q が小さく、高圧になるほど強くなるのが分かる。また、試料容器であるサファイアからのバックグラウンドはサファイアのフォノンによって引き起こされる。これは、高温でしかも高い Q で測定されたスペクトルに強く出現するが、幸い水銀シグナルの両端に現れるので、水銀のスペクトルとサファイアのフォノンスペクトルはほとんど重ならない。

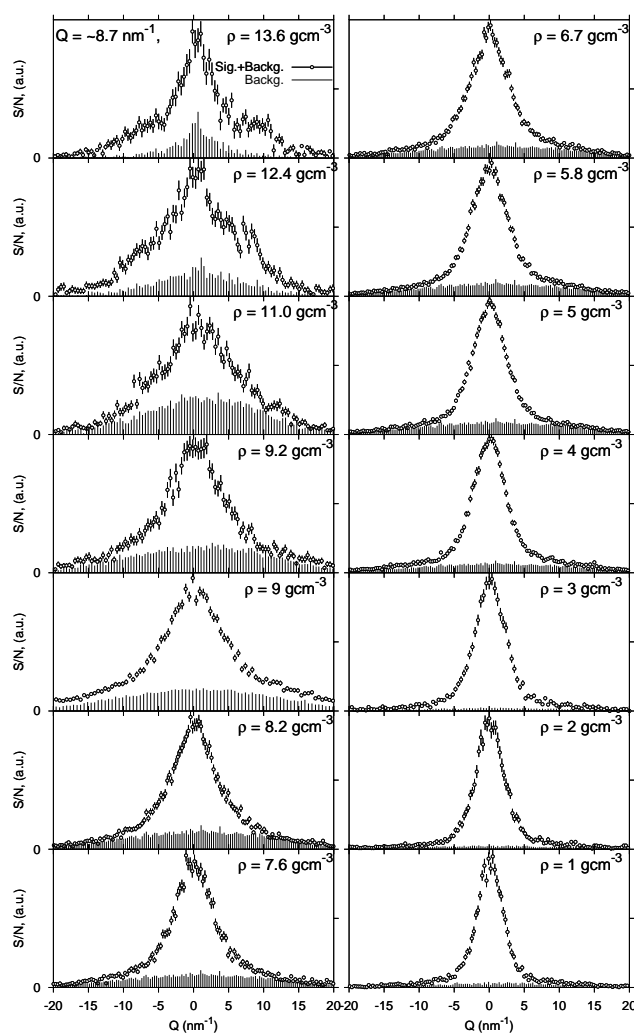


Fig. 3.8 シグナルとバックグラウンドの評価 (SN比) ($Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$)
 ここで ○ はシグナルとバックグラウンド両成分を含む、棒線はバックグラウンドのみの成分、差し引いた成分が正味のシグナルからの散乱。

3.8 試料の測定

3.8.1 測定点

T-P 相図上に示した流体水銀の IXS スペクトル測定点 $\rho(T, P)$ を Fig.3.9 に示す。

① → ⑭ の順に気液共存曲線に沿って臨界点を迂回し、高密度気体まで低密度化 (体積膨張) させる。Table 3.2 から Table 3.15 には、各測定点 (一定の密度、温度、圧力) で Q を変化させたときの S/N の値を示してある。いずれの密度においても、 Q が小さくなると S/N が小さくなることから分かる。

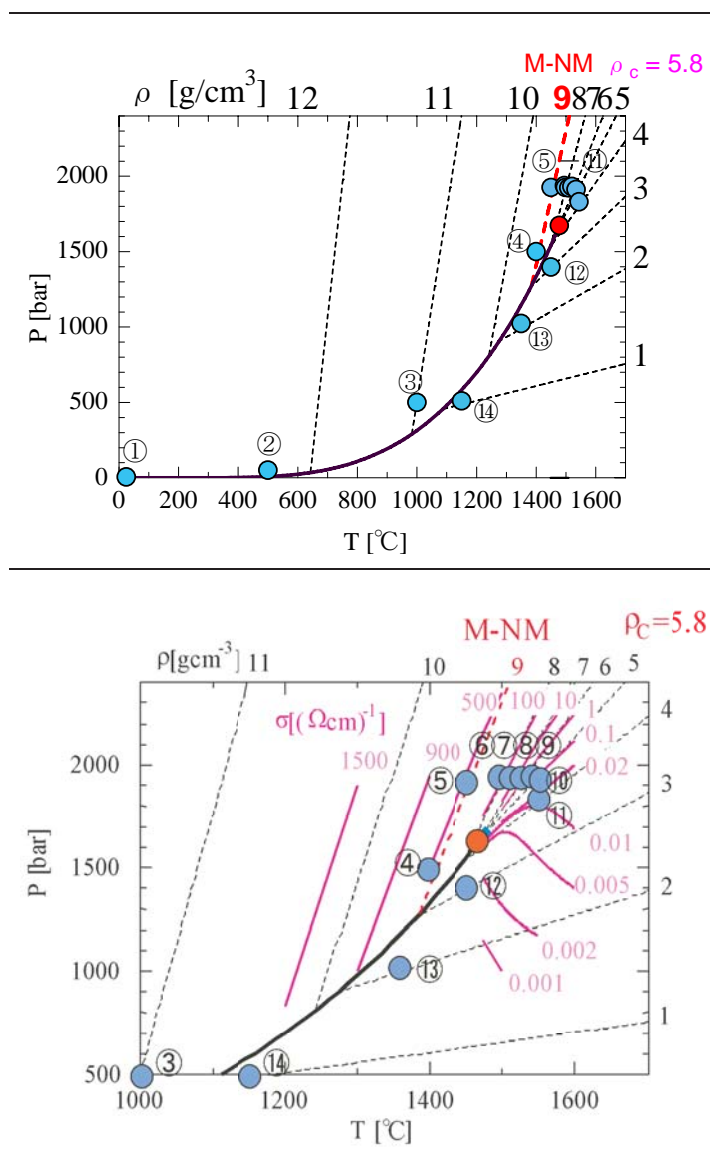


Fig. 3.9 T-P 相図上に示した流体水銀の IXS スペクトル測定点 $\rho(T, P)$ (上) とその拡大図 (下)

① $\rho = 13.6 \text{ gcm}^{-3}$, ② $\rho = 12.4 \text{ gcm}^{-3}$, ③ $\rho = 11.0 \text{ gcm}^{-3}$, ④ $\rho = 9.2 \text{ gcm}^{-3}$, ⑤ $\rho = 9.0 \text{ gcm}^{-3}$, ⑥ $\rho = 8.2 \text{ gcm}^{-3}$, ⑦ $\rho = 7.6 \text{ gcm}^{-3}$, ⑧ $\rho = 6.7 \text{ gcm}^{-3}$, ⑨ $\rho = 5.8 \text{ gcm}^{-3}$, ⑩ $\rho = 5.0 \text{ gcm}^{-3}$, ⑪ $\rho = 4.0 \text{ gcm}^{-3}$, ⑫ $\rho = 3.0 \text{ gcm}^{-3}$, ⑬ $\rho = 2.1 \text{ gcm}^{-3}$, ⑭ $\rho = 1.0 \text{ gcm}^{-3}$

Table 3.2 $\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$ ($2.3 \rho_c$) の測定点

T (K)	P (bar)	ρ (gcm^{-3})	Q (nm^{-1})	S/N (Int.)
298	2	13.55	2.40	4.86
298	2	13.55	3.90	3.63
298	5	13.55	8.70	4.07
298	5	13.55	10.20	3.45
298	5	13.55	11.70	3.90
298	5	13.55	18.30	> 10
298	5	13.55	19.80	> 10
298	5	13.55	21.30	> 10
298	5	13.55	25.18	> 10
298	5	13.55	32.90	> 10
298	5	13.55	35.60	> 10
298	5	13.55	37.10	> 10
298	5	13.55	38.60	> 10
298	5	13.55	45.30	> 10
298	5	13.55	46.80	> 10
298	5	13.55	48.30	> 10

Table 3.3 $\rho = 12.4 \text{ gcm}^{-3}$ ($2.1 \rho_c$) の測定点

T (K)	P (bar)	ρ (gcm^{-3})	Q (nm^{-1})	S/N (Int.)
773	50	12.4	2.40	2.08
773	50	12.4	3.90	1.12
773	50	12.4	8.70	3.29
773	50	12.4	10.20	3.01
773	50	12.4	11.70	3.55
773	100	12.4	12.80	3.37
773	50	12.4	18.30	> 10
773	50	12.4	19.80	> 10
773	50	12.4	21.30	> 10
773	100	12.4	25.18	> 10
773	50	12.4	35.60	> 10
773	50	12.4	37.10	> 10
773	50	12.4	38.60	> 10
773	50	12.4	45.30	> 10
773	50	12.4	46.80	> 10
773	50	12.4	48.30	> 10

Table 3.4 $\rho = 11.0 \text{ gcm}^{-3}$ ($1.9 \rho_c$) の測定点

T (K)	P (bar)	ρ (gcm^{-3})	Q (nm^{-1})	S/N (Int.)
1273	500	11.0	2.40	1.69
1273	500	11.0	3.90	0.34
1273	500	11.0	8.70	1.22
1273	500	11.0	10.20	1.23
1273	500	11.0	11.70	1.46
1273	500	11.0	18.30	> 10
1273	500	11.0	19.80	> 10
1273	500	11.0	21.30	> 10
1273	500	11.0	25.18	> 10
1273	500	11.0	32.90	> 10
1273	500	11.0	35.60	> 10
1273	500	11.0	37.10	> 10
1273	500	11.0	38.60	> 10
1273	500	11.0	45.30	> 10
1273	500	11.0	46.80	> 10
1273	500	11.0	48.30	> 10

Table 3.5 $\rho = 9.2 \text{ gcm}^{-3}$ ($1.6 \rho_c$) の測定点

T (K)	P (bar)	ρ (gcm^{-3})	Q (nm^{-1})	S/N (Int.)
1673	1500	9.2	2.41	0.39
1673	1500	9.2	3.92	0.37
1673	1500	9.2	8.70	1.67
1673	1500	9.2	10.20	1.66
1673	1500	9.2	11.70	1.89
1673	1500	9.2	12.80	> 10
1673	1500	9.2	18.30	> 10
1673	1500	9.2	19.80	> 10
1673	1500	9.2	21.30	> 10
1673	1500	9.2	36.33	> 10
1673	1500	9.2	37.84	> 10
1673	1500	9.2	39.35	> 10
1673	1500	9.2	45.25	> 10
1673	1500	9.2	46.76	> 10
1673	1500	9.2	48.27	> 10

Table 3.6 $\rho = 9.0 \text{ gcm}^{-3}$ ($1.55 \rho_c$) の測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1691	1928	9.0	2.00	1.13
1691	1928	9.0	2.70	1.06
1691	1928	9.0	3.30	0.75
1691	1928	9.0	4.00	0.82
1723	1922	8.8	8.70	1.41
1723	1922	8.8	10.20	1.29
1723	1922	8.8	11.70	1.62
1723	1922	8.8	18.30	> 10
1723	1922	8.8	19.80	> 10
1723	1922	8.8	21.30	> 10
1691	1928	9.0	27.10	> 10
1691	1928	9.0	28.50	> 10
1691	1928	9.0	29.80	> 10
1723	1922	8.8	35.60	> 10
1723	1922	8.8	37.10	> 10
1723	1922	8.8	38.60	> 10
1723	1922	8.8	45.30	> 10
1723	1922	8.8	46.80	> 10
1723	1922	8.8	48.30	> 10

Table 3.7 $\rho = 8.2 \text{ gcm}^{-3}$ ($1.4 \rho_c$) の測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1723	1941	8.2	2.00	0.90
1723	1941	8.2	2.70	0.74
1723	1941	8.2	3.30	0.68
1723	1941	8.2	4.00	0.53
1763	1936	8.2	8.73	1.87
1763	1936	8.2	10.07	1.75
1763	1936	8.2	11.41	3.05
1763	1936	8.2	18.25	> 10
1763	1936	8.2	19.59	> 10
1763	1936	8.2	20.94	> 10
1723	1941	8.2	27.10	> 10
1723	1941	8.2	28.50	> 10
1723	1941	8.2	29.80	> 10
1763	1936	8.2	35.26	> 10
1763	1936	8.2	36.59	> 10
1763	1936	8.2	37.92	> 10
1763	1936	8.2	44.52	> 10
1763	1936	8.2	45.84	> 10
1763	1936	8.2	47.16	> 10

Table 3.8 $\rho = 7.6 \text{ gcm}^{-3}$ ($1.3 \rho_c$) の測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1738	1913	7.6	2.00	
1738	1913	7.6	2.70	
1738	1913	7.6	3.30	
1738	1913	7.6	4.00	
1775	1937	7.6	8.73	
1775	1937	7.4	10.07	
1775	1937	7.4	11.41	
1775	1937	7.4	18.25	> 10
1775	1937	7.4	19.59	> 10
1775	1937	7.4	20.94	> 10
1738	1913	7.6	27.10	> 10
1738	1913	7.6	28.50	> 10
1738	1913	7.6	29.80	> 10
1775	1937	7.4	35.26	> 10
1775	1937	7.4	36.59	> 10
1775	1937	7.4	37.92	> 10
1775	1937	7.4	44.52	> 10
1775	1937	7.4	45.84	> 10
1775	1937	7.4	47.16	> 10

Table 3.9 $\rho = 6.8 \text{ gcm}^{-3}$ ($1.2 \rho_c$) の測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1753	1910	6.8	2.00	0.60
1753	1910	6.8	2.40	0.57
1753	1910	6.8	2.80	0.58
1753	1910	6.8	3.50	0.48
1753	1910	6.8	3.90	0.69
1753	1910	6.8	4.30	0.75
1775	1937	6.7	8.73	2.66
1775	1937	6.7	10.07	2.55
1775	1937	6.7	11.41	4.14
1775	1937	6.7	18.25	> 10
1775	1937	6.7	19.59	> 10
1775	1937	6.7	20.94	> 10
1740	1927	6.8	27.10	> 10
1740	1927	6.8	28.50	> 10
1740	1927	6.8	29.80	> 10
1775	1937	6.7	35.26	> 10
1775	1937	6.7	36.59	> 10
1775	1937	6.7	37.92	> 10
1775	1937	6.7	44.52	> 10
1775	1937	6.7	45.84	> 10
1775	1937	6.7	47.16	> 10

Table 3.10 $\rho = 5.8 \text{ gcm}^{-3}$ (ρ_c) の測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1750	1928	5.8	2.00	2.19
1750	1928	5.8	2.70	2.06
1750	1928	5.8	3.30	1.31
1750	1928	5.8	4.00	1.16
1775	1936	5.7	8.73	2.45
1775	1936	5.7	10.07	2.39
1775	1936	5.7	11.41	3.84
1775	1936	5.7	18.25	> 10
1775	1936	5.7	19.59	> 10
1775	1936	5.7	20.94	> 10
1750	1928	5.8	27.10	> 10
1750	1928	5.8	28.50	> 10
1750	1928	5.8	29.80	> 10
1775	1936	5.7	35.26	> 10
1775	1936	5.7	36.59	> 10
1775	1936	5.7	37.92	> 10
1775	1936	5.7	44.52	> 10
1775	1936	5.7	45.84	> 10
1775	1936	5.7	47.16	> 10

Table 3.11 $\rho = 5.0 \text{ gcm}^{-3}$ ($0.86 \rho_c$) の測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1823	1908	5.0	2.00	3.73
1823	1908	5.0	2.70	3.61
1823	1908	5.0	3.30	2.02
1823	1908	5.0	4.00	2.05
1791	1916	5.0	8.73	2.40
1791	1916	5.0	10.07	2.43
1791	1916	5.0	11.41	3.87
1791	1916	5.0	18.25.0	> 10
1791	1916	5.0	19.59	> 10
1791	1916	5.0	20.94	> 10
1823	1908	5.0	27.10	> 10
1823	1908	5.0	28.50	> 10
1823	1908	5.0	29.80	> 10
1791	1916	5.0	35.26	> 10
1791	1916	5.0	36.59	> 10
1791	1916	5.0	37.92	> 10
1791	1916	5.0	44.52	> 10
1791	1916	5.0	45.84	> 10
1791	1916	5.0	47.16	> 10

Table 3.12 $\rho = 4.0 \text{ gcm}^{-3}$ ($0.69 \rho_c$) の測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1817	1830	4.0	2.00	5.56
1817	1830	4.0	2.70	5.55
1817	1830	4.0	3.30	3.34
1817	1830	4.0	4.00	3.19
1817	1830	4.0	8.73	3.50
1817	1830	4.0	10.07	3.08
1817	1830	4.0	11.41	4.81
1817	1830	4.0	18.25	> 10
1817	1830	4.0	19.59	> 10
1817	1830	4.0	20.94	> 10
1817	1830	4.0	27.10	> 10
1817	1830	4.0	28.50	> 10
1817	1830	4.0	29.80	> 10
1817	1830	4.0	35.26	> 10
1817	1830	4.0	36.59	> 10
1817	1830	4.0	37.92	> 10
1817	1830	4.0	44.52	> 10
1817	1830	4.0	45.84	> 10
1817	1830	4.0	47.16	> 10

Table 3.13 $\rho = 3.0 \text{ gcm}^{-3}$ ($0.52 \rho_c$) の測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1723	1404	3.0	2.00	3.48
1723	1404	3.0	2.70	3.63
1723	1404	3.0	3.30	2.11
1723	1404	3.0	4.00	2.06
1723	1398	3.0	8.70	11.51
1723	1398	3.0	10.20	8.86
1723	1398	3.0	11.70	9.84
1723	1398	3.0	18.30	> 10
1723	1398	3.0	19.80	> 10
1723	1398	3.0	21.30	> 10
1723	1398	3.0	35.60	> 10
1723	1398	3.0	37.10	> 10
1723	1398	3.0	38.60	> 10
1723	1398	3.0	45.30	> 10
1723	1398	3.0	46.80	> 10
1723	1398	3.0	48.30	> 10

Table 3.14 $\rho = 2.1 \text{ gcm}^{-3}$ の ($0.36 \rho_c$) 測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1623	1028	2.1	2.00	2.84
1623	1028	2.1	2.70	3.04
1623	1028	2.1	3.30	1.81
1623	1028	2.1	4.00	1.88
1623	1023	2.1	8.70	9.61
1623	1023	2.1	10.20	7.49
1623	1023	2.1	11.70	9.12
1623	1023	2.1	18.30	> 10
1623	1023	2.1	19.80	> 10
1623	1023	2.1	21.30	> 10
1623	1028	2.1	27.10	> 10
1623	1028	2.1	28.50	> 10
1623	1028	2.1	29.80	> 10
1623	1023	2.1	35.60	> 10
1623	1023	2.1	37.10	> 10
1623	1023	2.1	38.60	> 10
1623	1023	2.1	45.30	> 10
1623	1023	2.1	46.80	> 10
1623	1023	2.1	48.30	> 10

Table 3.15 $\rho = 1.0 \text{ gcm}^{-3}$ ($0.17 \rho_c$) の測定点

T	P	ρ	Q	S/N
(K)	(bar)	(gcm^{-3})	(nm^{-1})	(Int.)
1423	510	1.0	2.00	1.70
1423	510	1.0	2.70	2.19
1423	510	1.0	3.30	1.29
1423	510	1.0	4.00	1.48
1423	510	1.0	8.70	7.02
1423	510	1.0	10.20	5.93
1423	510	1.0	11.70	7.00
1423	510	1.0	18.30	> 10
1423	510	1.0	19.80	> 10
1423	510	1.0	21.30	> 10
1423	510	1.0	27.10	> 10
1423	510	1.0	28.50	> 10
1423	510	1.0	29.80	> 10
1423	510	1.0	35.60	> 10
1423	510	1.0	37.10	> 10
1423	510	1.0	38.60	> 10
1423	510	1.0	45.30	> 10
1423	510	1.0	46.80	> 10
1423	510	1.0	48.30	> 10

3.8.2 バックグラウンド補正後の流体水銀のX線非弾性散乱スペクトル

最後にバックグラウンド補正後の流体水銀のX線非弾性散乱スペクトルを示し、本章の終わりとする。Fig.3.10、Fig.3.11に、流体水銀の $S_{\text{obs}}(Q, \omega)$ を、測定データの積分強度 ($= \int_{\omega_{\text{min}}}^{\omega_{\text{max}}} S_{\text{obs}}(Q, \omega) d\omega$) で規格化し、密度毎にまとめて表示した全スペクトルを示す^{d)}。ここで、 ω_{max} 、 ω_{min} はそれぞれエネルギー・スキャンの上限値と下限値である。表示したスペクトルは、吸収補正の後バックグラウンドを差し引いた水銀試料からの正味の散乱スペクトルである。

次章では、これらのスペクトルの詳細な解析をおこない、膨張 (低密度化) する流体水銀の微視的動的構造について議論する。

^{d)} 繰り返しになるが、使用した高圧容器の窓の制約からスペクトルの Q 点は連続にとれない。

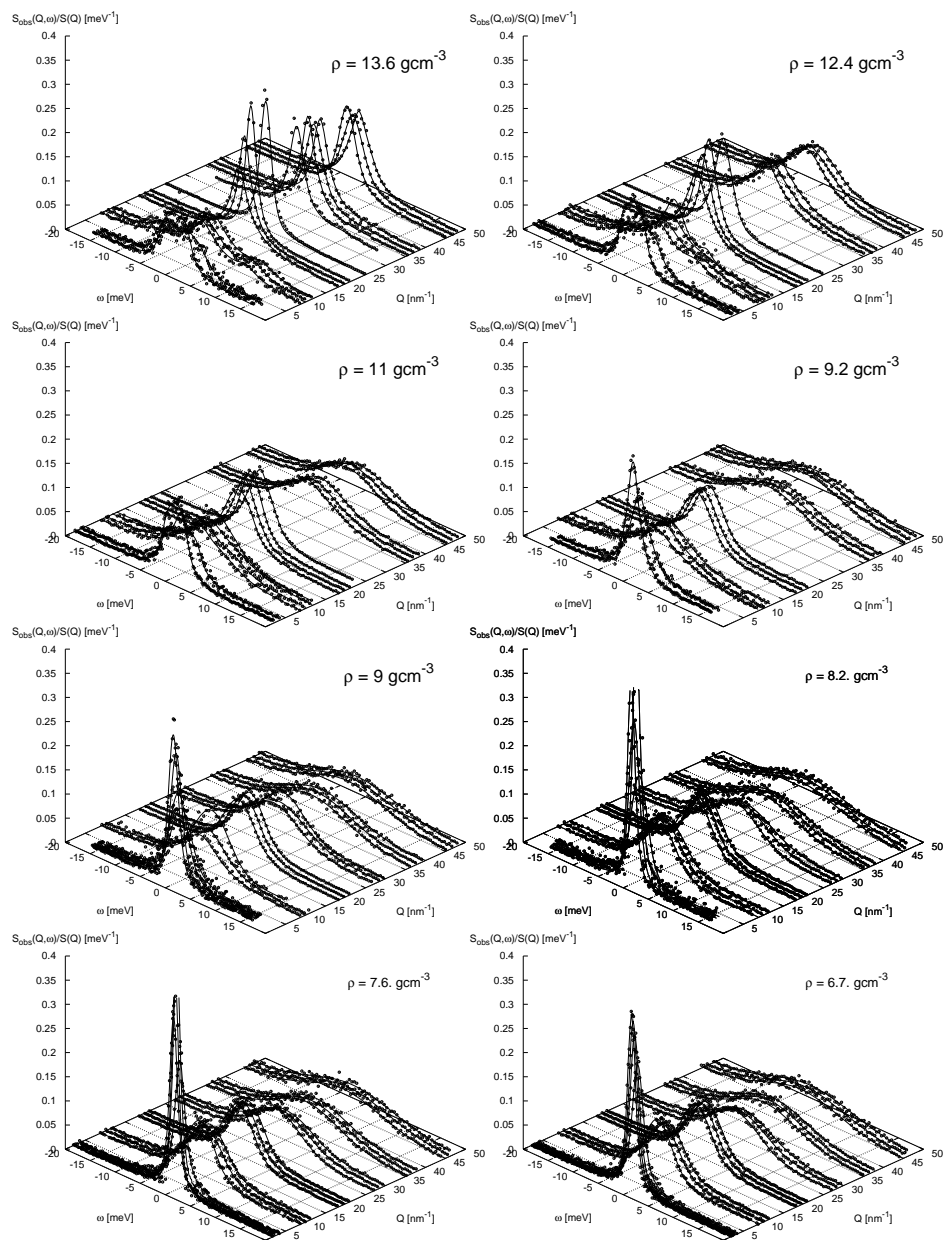


Fig. 3.10 本実験で測定したバックグラウンド補正後の IXS 全スペクトル ($\rho = 13.6 - 6.7 \text{ gcm}^{-3}$)

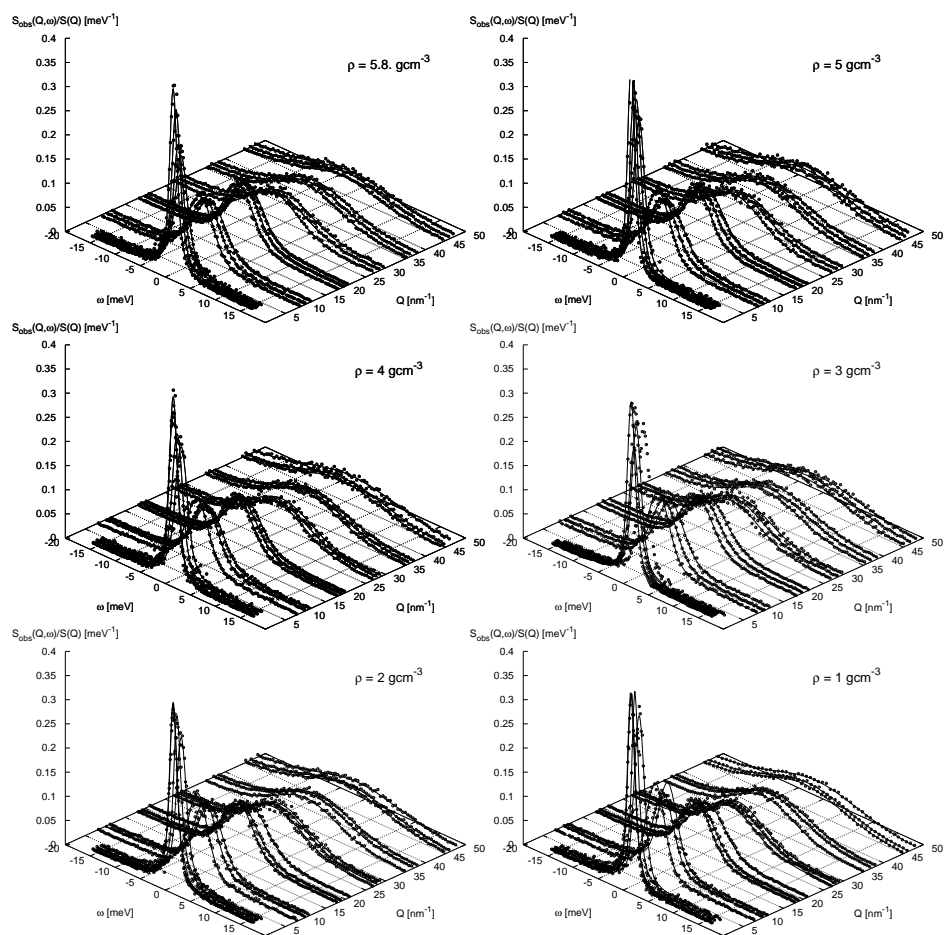


Fig. 3.11 本実験で測定したバックグラウンド補正後の IXS 全スペクトル ($\rho = 5.8 - 1.0$ gcm⁻³)

参考文献

- [1] Friedrich Hensel and Jr. William W. Warren. *Fluid metals: the liquid-vapor transition of metals*, chapter Chapter 7. Princeton University Press, United Kingdom, 1999. and references therein.
- [2] K. Tamura and S. Hosokawa. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, p. 9030, 1998.
- [3] K. Tamura, M. Inui, and S. Hosokawa. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 70, p. 144, 1999.
- [4] A.Q.R. Baron, Y. Tanaka, D. Miwa, D. Ishikawa, T. Mochizuki, K. Takeshita, S. Goto, T. Matsushita, and T. Ishikawa. *Nucl. Instrum. and Methods*, Vol. 467-468, p. 627, 2001.
- [5] A.Q.R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita, and T. Ishikawa. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 61, p. 461, 2000.

第4章 膨張する流体水銀の動的構造解析

4.1 まえがき

本章では、第3章で示した流体水銀のX線非弾性散乱スペクトルをもとに、膨張する流体水銀の動的構造解析をおこなう。具体的には、第1章で述べた通り、高分解能X線非弾性散乱法によって導かれる動的構造因子に対し、具体的なモデル関数をあてはめて動的構造の議論をおこなう。

本章では、以下の順に従って膨張する流体水銀の動的構造解析について述べる。

(4.2) 節では、液体ダイナミクスを理解する上での理論的アプローチについて言及する。(4.3) 節では、データ処理とデータフィッティングの手続きについて述べる。(4.4) 節では、簡単なモデル関数を用いて解析をおこない、その後(4.5) 節 - (4.7) 節にわたって議論をおこなう。(4.5) 節では、常温から高温の金属液体領域におけるダイナミクスに関して議論する。(4.6) 節では、金属 非金属転移から超臨界領域におけるダイナミクスを議論する。(4.7) 節では、非金属気体領域におけるダイナミクスを議論する。(4.8) 節では、密度依存有効二体ポテンシャルについて議論する。(4.9) 節では、解析を進めて、緩和関数モデルによる解析をおこない、輸送係数について議論する。(4.10) 節では、流速密度相関から金属 非金属転移と異常分散について詳細に考察をおこなう。最後に、(4.11) 節で本章のまとめをおこなう。

4.2 理論的アプローチ

液体のダイナミクスは、究極的には次の二つの空間スケールによる視点により理解される。一つは、対象としている空間スケールが平均原子間距離と比較してずっと長距離の場合、すなわち連続体極限の場合である。もう一つは、対象としている空間スケールが平均原子間距離と同程度となるとときであり、この場合には運動学的理論を拡張することによってダイナミクスの理解が可能となる。その二つの中間領域では現在のところこれを完全に説明できる理論体系は無く、中間領域のダイナミクスは現代統計物理学の重要な研究課題になっている [1-7]。この中間領域への理論的アプローチの仕方として、流体力学極限からの拡張 (generalized hydrodynamic theory)、もしくは運動学的極限からの拡張 (generalized kinetic theory) という2つの道がある。

本章では、前者の一般化された流体力学理論に立脚したモデル関数を用いて議論を進める。

4.3 データ処理とモデル関数最適化の手続き

本節では、得られたスペクトルのデータ処理の手続きと、モデル関数を用いたデータフィッティングについて記載する。

Fig.4.1 にデータ処理とモデル関数最適化の手続きについて模式図を示した。以下項目を挙げて詳述する。

n : Number of Function Evaluations

$a_j^{(n)}$: Estimation of j th parameter value for n th iteration

$\delta a_j^{(n-1)}$: Estimation of j th parameter Increment for n th iteration

χ^2 : Weighted Sum of Squared Residuals

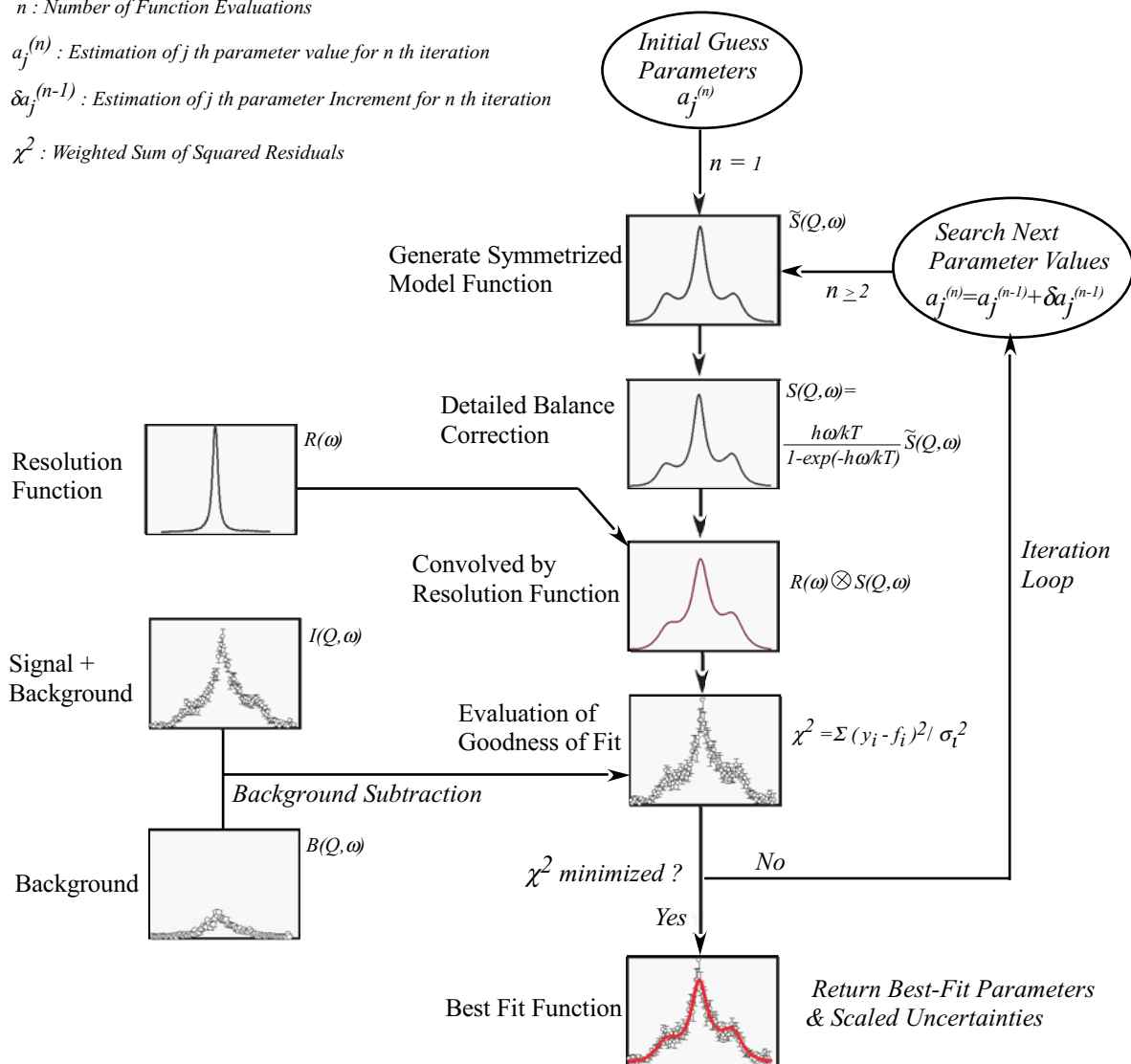


Fig. 4.1 データ処理とモデル関数最適化の手続き

4.3.1 温度 エネルギー変換、スペクトルの重ね合わせ

得られたデータは、弾性エネルギー（温度）の位置を基準としてスキャンの回数分を重ね合わせる。このとき、分解能関数との畳み込みやデータフィッティング等、離散データ解

析の際に都合が良いように、任意のエネルギー間隔で bin まとめ (binning) をおこなう^{a)}。この際に、背面反射結晶とアナライザー結晶の温度差からエネルギーへの変換をおこなう。熱膨張係数は温度に依存するが、走査する温度範囲が十分小さいのでほぼ一定と近似できる。バックグラウンドの測定も全く同様にしてデータの重ね合わせと温度からエネルギーへの変換、さらに binning がおこなわれる。

4.3.2 バックグラウンド補正

任意のエネルギー間隔で binning したデータは、さらに次の手順によりバックグラウンドの補正をおこなった。実際の試料を測定した際に得られた散乱強度を $I_0(Q, \omega)$ とする。この $I_0(Q, \omega)$ には水銀試料からの散乱と、バックグラウンドの両成分を含む。正味の水銀からの散乱強度 $I_m(Q, \omega)$ は、同じ温度圧力条件下、同じ散乱角で独立に測定したバックグラウンドスペクトル $I_B(Q, \omega)$ を差し引くことで見積もられるが、このときバックグラウンドの寄与は水銀自身の吸収に応じて相対的な大きさが決まり、次の式で与えられる。

$$I_m(Q, \omega) = I_0(Q, \omega) - I_B(Q, \omega) \exp(-\mu\ell) \quad (4.1)$$

ここで、 μ と ℓ は密度に依存する線吸収係数と試料厚みである。 $\exp(-\mu\ell)$ の値は実験的に入射 X 線の透過率から決定される。つまり、 I_m 、 I_B のそれぞれの X 線の透過率比を α として次式で与えられる。

$$I_m(Q, \omega) = I_0(Q, \omega) - \alpha I_B(Q, \omega) \quad (4.2)$$

α は、より厳密には、水銀試料測定時とバックグラウンド測定時とでそれぞれ別々に、空セルの透過率 (水銀試料がサファイア容器に入っていない状態での透過率) を用いて次のように規格化した。

$$\alpha = \frac{t_s/t_{s, \text{cell}}}{t_b/t_{b, \text{cell}}} \quad (4.3)$$

ここで、 t_s : 試料、セル、バックグラウンドを含むある温度圧力条件下における透過率、 $t_{s, \text{cell}}$: 試料を測定した際に使用した空セルの透過率、 t_b : セルとバックグラウンドのある温度圧力条件下における透過率、 $t_{b, \text{cell}}$: バックグラウンドを測定した際に使用した空セルの透過率である。

また、 $I_m(Q, \omega)$ の統計誤差 $I_m^{\text{err}}(Q, \omega)$ は、 $I_0(Q, \omega)$ と $\alpha I_B(Q, \omega)$ の誤差の畳み込みとして次式のように表される。

$$I_m^{\text{err}}(Q, \omega) = \sqrt{\left(I_0^{\text{err}}(Q, \omega)\right)^2 + \left(\alpha I_B^{\text{err}}(Q, \omega)\right)^2} \quad (4.4)$$

4.3.3 温度占有因子による統計補正

実験的に測定されるスペクトルは、有限の温度とエネルギーに依存した統計学的量子占有状態をもっており、エネルギーの生成過程と消滅過程において散乱断面積に違いがあら

^{a)} 連続データを一定の等幅 (bin サイズ) でグルーピングすることにより、データを離散化させる。これにより、データの処理 (足す、引く、畳み込む等) が都合よくなる。bin サイズを小さくすると解像度は上がるが統計誤差が大きくなる。逆に、bin サイズを大きくすると解像度は低下するが統計誤差は小さくなる。

われる。これは、ある温度において試料がもつ初期エネルギーの固有状態の違いに起因する。理論的に与えられるモデル関数は、実験により得られるスペクトルにフィッティングして最終的に関数の最適化が行われる。このため、温度占有因子による統計補正をおこなう必要があり、データフィッティングに先立ち以下の手続きをとる。

詳細釣り合いを考慮した動的構造因子 $S(Q, \omega)$ は、bose 統計に従う占有因子 $n_B(\omega, T)$

$$n_B(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (4.5)$$

を用いて次式のように表される。

$$S(Q, \omega) \simeq [n(\omega, T) + 1] (\hbar\omega/k_B T) \tilde{S}(Q, \omega) \quad (4.6)$$

$$= \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \tilde{S}(Q, \omega) \quad (4.7)$$

ここで、 $\tilde{S}(Q, \omega)$ は、古典的動的構造因子 (classical (symmetric) dynamic structure factor) で、 ω に関する対称関数である^{b)}。

また、ストークス線と反ストークス線の強度比は、次式の関係をもつ。

$$S(Q, -\omega) = S(Q, +, \omega) \exp(-\hbar\omega/k_B T) \quad (4.8)$$

Table 4.1 に、エネルギーと温度に依存する詳細釣り合いの効果について具体的な数値を示す。

Table 4.1 エネルギーと温度に依存する詳細釣り合い (ストークス因子) の関係
ストークス線に対する反ストークス線の大きさ

Energy			Temperature			
(meV)	(ps ⁻¹)	(THz)	(K)			
			298	773	1273	1723
0.1	0.15	0.024	0.996	0.998	0.999	0.999
0.5	0.76	0.121	0.981	0.993	0.995	0.997
1	1.52	0.242	0.962	0.985	0.991	0.993
5	7.60	1.209	0.823	0.928	0.955	0.967
10	15.19	2.418	0.677	0.861	0.913	0.935
20	30.39	4.836	0.459	0.741	0.833	0.874
30	45.58	7.254	0.311	0.637	0.761	0.817
50	75.96	12.090	0.143	0.472	0.634	0.714

^{b)} その他詳細釣り合いを次式のように表すこともある。

$$S(Q, \omega) = \exp(\hbar\omega/2k_B T) \tilde{S}(Q, \omega)$$

ここで、注目しているエネルギーに対して、温度が十分大きい場合 ($\hbar\omega \ll k_B T$) には、(4.8) 式は動的構造因子の詳細釣り合いは (4.6) 式と等しくなる。

4.3.4 装置関数 (分解能関数) による畳み込み

実験的に測定されるスペクトル強度 $I_m(Q, \omega)$ は、(4.6) 式 で表される詳細釣り合い (detailed-balance) を考慮した量子力学的動的構造因子 (quantum-mechanical dynamic structure factor) $S(Q, \omega)$ と装置関数 (分解能関数) $R(\omega)$ との畳み込みに比例し (4.9) 式 で表される。

$$I_m(Q, \omega) = \text{const.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar\omega'/k_B T}{1 - \exp(-\hbar\omega'/k_B T)} \tilde{S}(Q, \omega') R(\omega - \omega') d\omega' \quad (4.9)$$

$$= \text{const.} \int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega') R(\omega - \omega') d\omega' \quad (4.10)$$

const. は、原子散乱因子、偏光因子、アナライザーの反射効率など散乱強度に関連づけられる Q に依存した定数である。

4.3.5 モデル関数の最適化

関数の最適化は、Levenberg-Marquardt 法による非線形最小二乗法 [8] を利用しておこなった [9]。フィットの評価は、次の (4.11) 式で定義した χ^2 が最小値をとるようにパラメータの最適化をおこなう。

$$\chi^2 = \frac{1}{N - m + 1} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - f_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (4.11)$$

ここで、 N はデータ点の総数、 m はフリーパラメータの総数である。 y_i 、 f_i 、 σ_i はそれぞれ i 番目の実験データの値、モデル関数の値、標準偏差をあらわす。 σ_i は、カウンティング統計 (Poisson statistics) による統計的重みをあらわす。 $N - m + 1$ は、最適化関数の自由度 (Degrees of Freedom) をあらわす^{c)}。

4.3.6 $S(Q)$ の見積り

(a) 厳密な抽出

$I_m(Q, \omega)$ は、次式で表されるような ω のモーメントと関係をもつ。

$$\langle I_m \rangle_0 = \langle S \rangle_0 \langle R \rangle_0 \quad (4.12)$$

$$\langle I_m \rangle_1 = \langle S \rangle_1 \langle R \rangle_0 + \langle S \rangle_0 \langle R \rangle_1 \quad (4.13)$$

$$\langle I_m \rangle_2 = \langle S \rangle_2 \langle R \rangle_0 + 2\langle S \rangle_1 \langle R \rangle_1 + \langle S \rangle_0 \langle R \rangle_2 \quad (4.14)$$

$$\langle I_m \rangle_3 = \langle S \rangle_3 \langle R \rangle_0 + 3\langle S \rangle_2 \langle R \rangle_1 + 3\langle S \rangle_1 \langle R \rangle_2 + \langle S \rangle_0 \langle R \rangle_3 \quad (4.15)$$

$$\vdots \quad (4.16)$$

^{c)} 自由度で規格化 (reduced χ^2) することにより、最小二乗値を 1 のまわりで評価できる。

ここで、 $\langle \rangle_n$ は n 次のモーメントをあらわす。(const. = 1 とおいた)

また、動的構造因子 $S(Q, \omega)$ の 0 次と 1 次のモーメント総和則は次の 2 式で与えられる。

$$\langle S \rangle_0 = \int S(Q, \omega) d\omega = S(Q) \quad (4.17)$$

$$\langle S \rangle_1 = \int \omega S(Q, \omega) d\omega = \frac{\hbar Q^2}{2M} \quad (4.18)$$

$$(4.19)$$

(4.12)、(4.13) 式と (4.17)、(4.18) 式の低次のモーメントの関係式から、 $S(Q)$ の絶対値は、実験によって得られる $I_m(Q, \omega)$ と 分解能関数 $R(\omega)$ を用いることにより (4.20) 式のように計算され、原子散乱因子、偏光因子、アナライザーの反射効率などを考慮することなく、求めることができる^{d)}。

$$S(Q) = \frac{\hbar Q^2}{2M} \left[\frac{\langle I_m \rangle_1}{\langle I_m \rangle_0} - \frac{\langle R \rangle_1}{\langle R \rangle_0} \right]^{-1} \quad (4.20)$$

(b) 2 次の振動数モーメントの利用

2 次の振動数モーメント $\omega_0^2(Q)$ の関係式から、

$$S(Q) = Q^2 [k_B T / m \omega_0^2(Q)] \quad (4.21)$$

(c) 積分強度からの粗い見積り

スペクトルの積分強度 $\langle I_m \rangle_0$ (0 次のモーメント) だけを用いて、原子散乱因子、偏光因子、アナライザーの反射効率などの補正をおこなう。ただし、 $\langle R \rangle_0 = 1$ の仮定を取り入れている点に不確定要素が残る。

4.3.7 反跳エネルギー $\hbar\omega_R$

測定スペクトルの 1 次のモーメント $\int \omega S(Q, \omega) d\omega$ は、反跳エネルギーをあらわし、弾性エネルギー位置に対して全体のエネルギーがシフトする。これは、高波数ほど顕著になる。しかし、水銀の場合には原子質量が大きいいため反跳エネルギーによるスペクトルシフトは、実験誤差の範囲で無視できるほど小さいのでこの補正は行わない。

Table 4.2 水銀の反跳エネルギー $\hbar\omega_R$

Q (nm ⁻¹)	$\hbar\omega_R(Q)$ (meV)
5	0.003
10	0.010
20	0.042
30	0.094
50	0.261
100	1.04
150	2.34

^{d)} 分解能関数 $R(\omega)$ がほぼ完全な対称関数である場合は、 $S(Q) = \frac{\hbar Q^2}{2M} \frac{\langle I_m \rangle_0}{\langle I_m \rangle_1}$ と記述できる。

4.4 シンプルなモデル関数による解析

4.4.1 Lorentz 関数と DHO 関数による解析

流体水銀の代表的な X 線非弾性散乱スペクトル $S_{\text{exp}}(Q, \hbar\omega)/S(Q)$ を、各密度毎に、Fig.4.2 - Fig.4.6 に示した。ここで、測定によって得られた $S_{\text{exp}}(Q, \hbar\omega)$ は、 ω の測定範囲全体にわたる積分によって規格化した。また、データ点は、各密度毎に 1° の窓からの散乱 X 線を 1 点、 5° の窓から 2 点、 10° の窓から 1 点、 15° の窓から 1 点、 19° の窓から 1 点、 24° の窓から 1 点を代表例として選択し表示した。

本節では、Fig.4.2 - Fig.4.6 に表示したデータの Q 依存性、 ω 依存性および $\rho(T, P)$ 依存性についてのおおよその傾向を捉えるため、以下に示すモデル関数すなわち、Lorentz 関数および DHO 関数を用いてデータフィッティングをおこなう。

実験データのフィッティングに際して、励起エネルギーやエネルギー幅、さらに非弾性シグナルの強度、準弾性シグナルの強度や線幅等、いくつかのフリーパラメータが選択される。これらのパラメータには、一般化された流体力学の枠組みに従い、 Q 依存性をもたせた。モデル関数は、流体力学極限 (hydrodynamic limit) において観測される Brillouin Triplet (スペクトル形状が準弾性散乱の中心線と非弾性散乱のストークス、反ストークス線ピークをもつ) の形をもつ。中心線は Lorentz 関数でモデル化され、一方のサイドピークは Damped Harmonic Oscillator (DHO) 関数で表される。

DHO 関数を選択した理由は、次の 2 点である。

1. 関数の形状が、記憶関数のマルコフ近似に一致している点。これは、今問題にしている時間スケールでの密度ゆらぎに対して、緩和過程での記憶の保持時間が十分短い場合、換言すれば、記憶が δ 関数($\delta(t)$) で記述できることを意味する。

2. 不規則系に対して中性子非弾性散乱のスペクトル解析や MD シミュレーションにより頻繁に活用されている点である。

以上の他に、このモデルを採用する理由として、このモデルが Q 、 ω 、 $\rho(T, P)$ 依存性の特徴を捉えるために、最小のパラメータを用いてスペクトル曲線を再現することができ、実験データのフィッティングに非常に便利な関数であることが挙げられる。このことは、全容を梗概し物理現象を議論する上でも十分適切であるといえる。Lorentz 関数と DHO 関数^{e)} で与えられるモデル関数 $S_{L+DHO}(Q, \omega)$ は次式 (4.22) で表される。

$$S_{L+DHO}(Q, \omega) = S_L(Q, \omega) + S_{DHO}(Q, \omega) \quad (4.22)$$

$$S_L(Q, \omega) = \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - \exp(\hbar\omega/k_B T)} \frac{A_L(Q)}{\pi} \frac{\Gamma_L(Q)}{\omega^2 + \Gamma_L^2(Q)} \quad (4.23)$$

$$S_{DHO}(Q, \omega) = \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - \exp(\hbar\omega/k_B T)} \frac{A_{DHO}(Q)}{2\pi} \frac{4\Omega^2(Q)\Gamma_{DHO}(Q)}{[\omega^2 - \Omega^2(Q)]^2 + [2\omega\Gamma_{DHO}(Q)]^2} \quad (4.24)$$

^{e)} DHO 項は本質的に、通常の流体力学における以下の音波モードと同等である。

$$S_{\text{hydro}}^{\text{sym}}(Q, \omega) = \frac{A}{2\pi} \left\{ \frac{\Gamma + (\omega + \omega_s) \tan \phi}{(\omega + \omega_s)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma - (\omega - \omega_s) \tan \phi}{(\omega - \omega_s)^2 + \Gamma^2} \right\}$$

ここで $\omega_s^2 = \Omega^2 - \Gamma^2$ 、 $\phi = \Gamma/\omega_s$ で ω_s は振動周波数、 ϕ は位相シフトを表す。

ここで、 $A_L(Q)$ 、 $A_{DHO}(Q)$ はそれぞれ $\omega = 0$ 中心とした準弾性散乱と $\omega \neq 0$ を中心とする非弾性散乱の積分強度をあらわす。 $\Omega(Q)$ は集団励起周波数 (エネルギー)、 $\omega_s(Q) = \sqrt{\Omega^2(Q) - \Gamma_{DHO}^2(Q)}$ は減衰を考慮した振動周波数 (エネルギー)、 $\Gamma_L(Q)$ 、 $\Gamma_{DHO}(Q)$ はそれぞれ中心線のエネルギー幅、非弾性ピークのエネルギー幅をあらわす。

モデル関数は、測定されたスペクトルと比較される前に(4.3)節の手続きによって装置関数との畳み込み積分を行った後、実験データと非線形最小自乗フィッティングをおこなった。

ここで、フリーパラメータは、 $A_L(Q)$ 、 $A_{DHO}(Q)$ 、 $\Gamma_L(Q)$ 、 $\Gamma_{DHO}(Q)$ 、 $\Omega(Q)$ の 5 つである。温度 T は測定温度であり、固定した。結果を Fig.4.2 - Fig.4.6 の実線で示した。また、分解能関数の寄与が取り除かれた最適化スペクトルを密度毎に Fig.4.7 - Fig.4.11 にまとめた。

ここでは、スペクトル曲線のみ注目し、パラメータ自体についての定量的な議論は保留する。その理由は、システム的な要因による。つまり、分解能関数の畳み込みにより、フィッティングの結果を評価する最小二乗値が収束していたとしても、フリーパラメータの誤差は必ずしも小さい値をもつとは限らない。このような、本質的な問題を内在している以上、パラメータの定量的な議論をおこなうことに十分な意味があるとは現状では考えにくい。しかしながら、モデル関数のパラメータをユニークに決めることができなくても、スペクトル曲線を最もよく再現するモデル関数について評価することは十分意味がある。

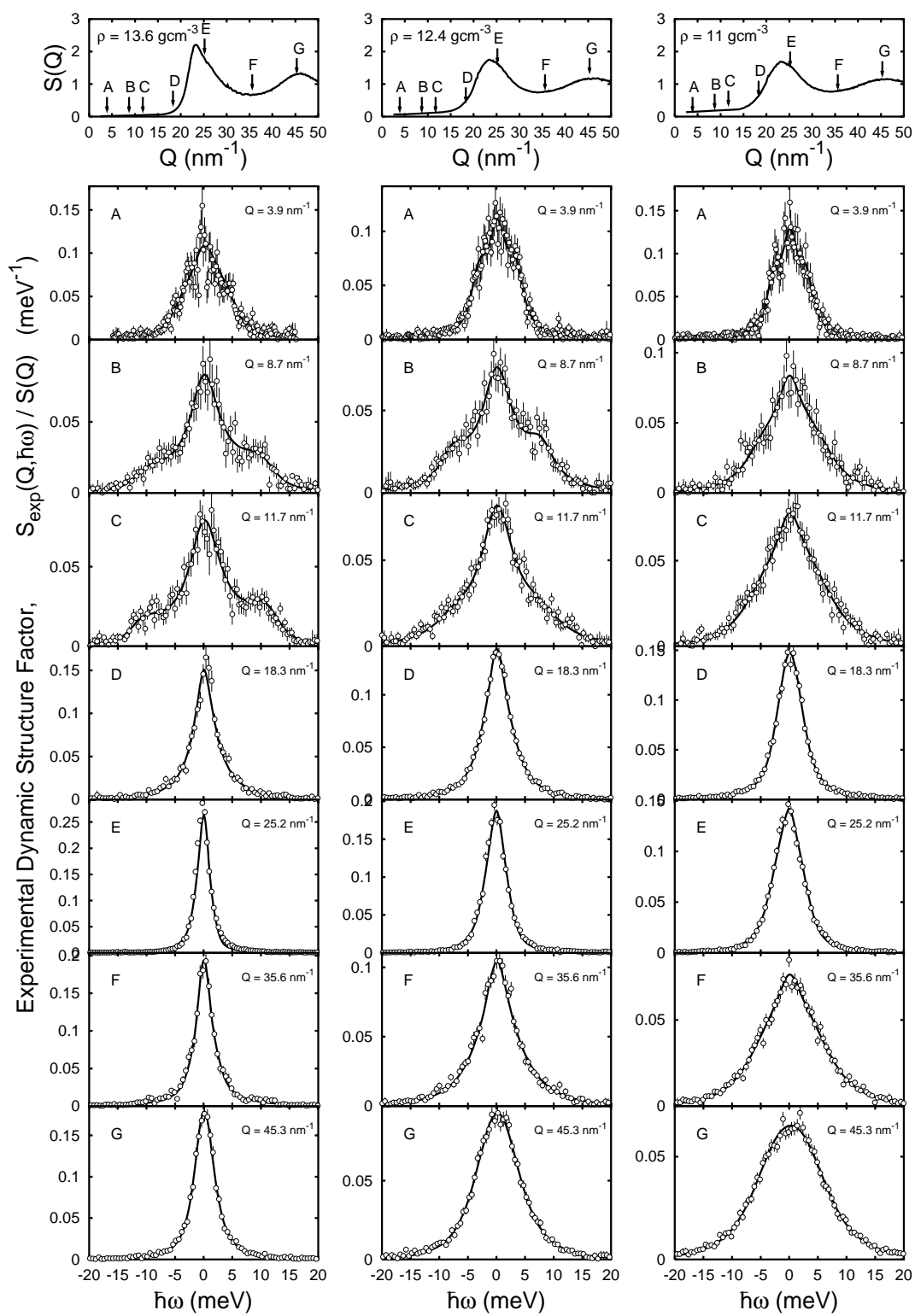


Fig. 4.2 バックグラウンドを差し引いたX線非弾性散乱スペクトル ($\rho = 13.55, 12.4, 11.0 \text{ gcm}^{-3}$)

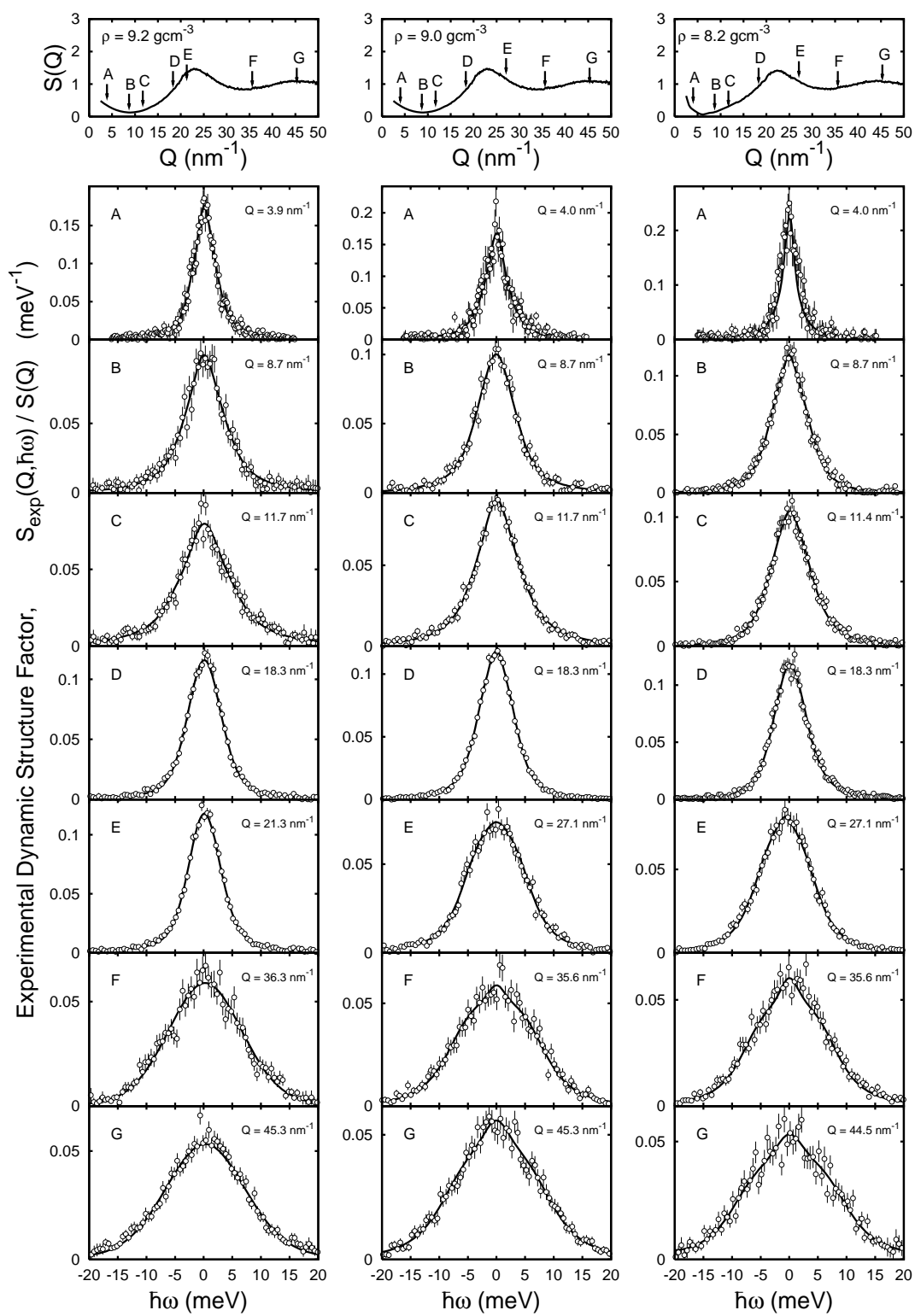


Fig. 4.3 バックグラウンドを差し引いたX線非弾性散乱スペクトル($\rho = 9.2, 9.0, 8.2$ gcm $^{-3}$)

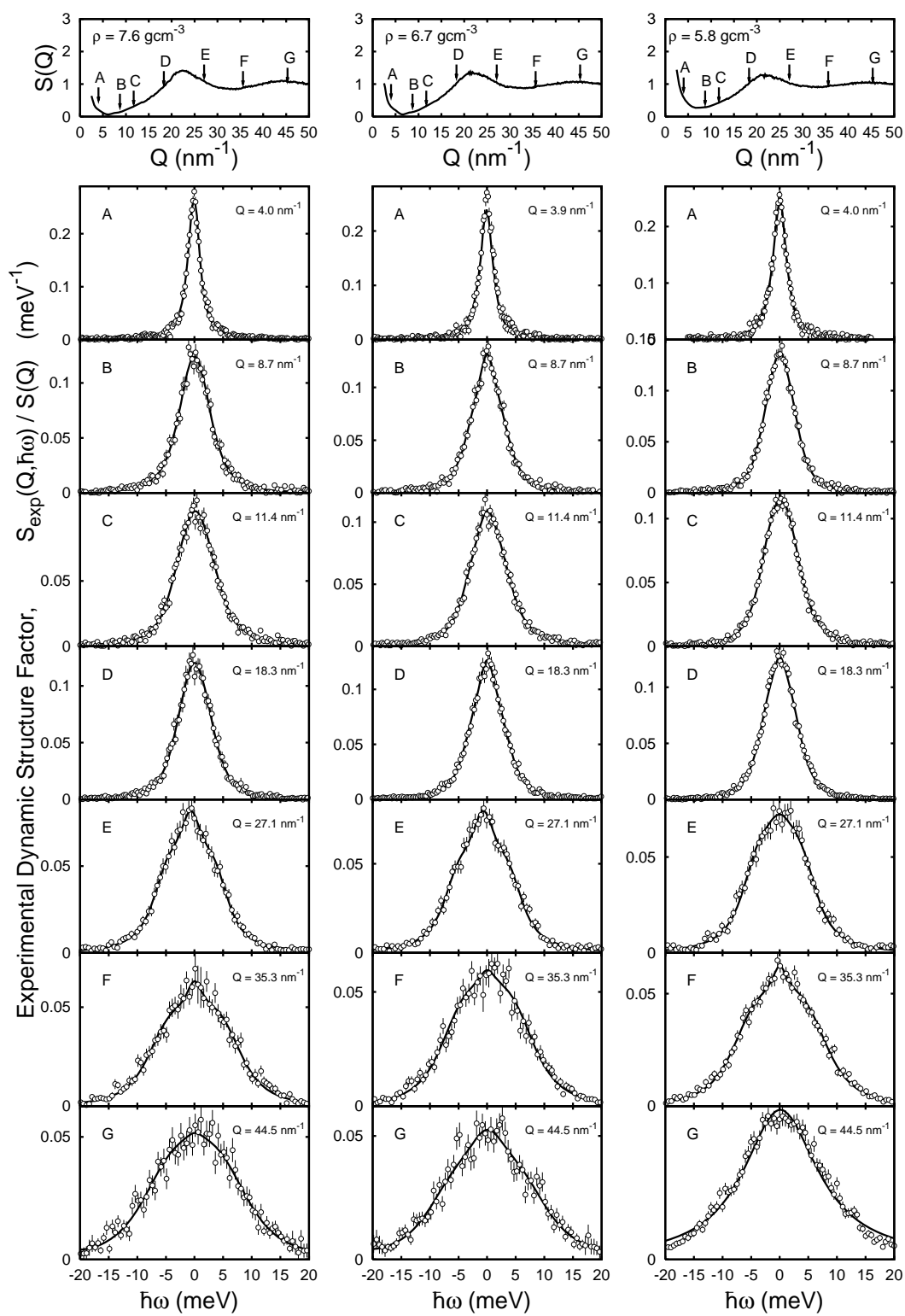


Fig. 4.4 バックグラウンドを差し引いたX線非弾性散乱スペクトル($\rho = 7.6, 6.7, 5.8 \text{ gcm}^{-3}$)

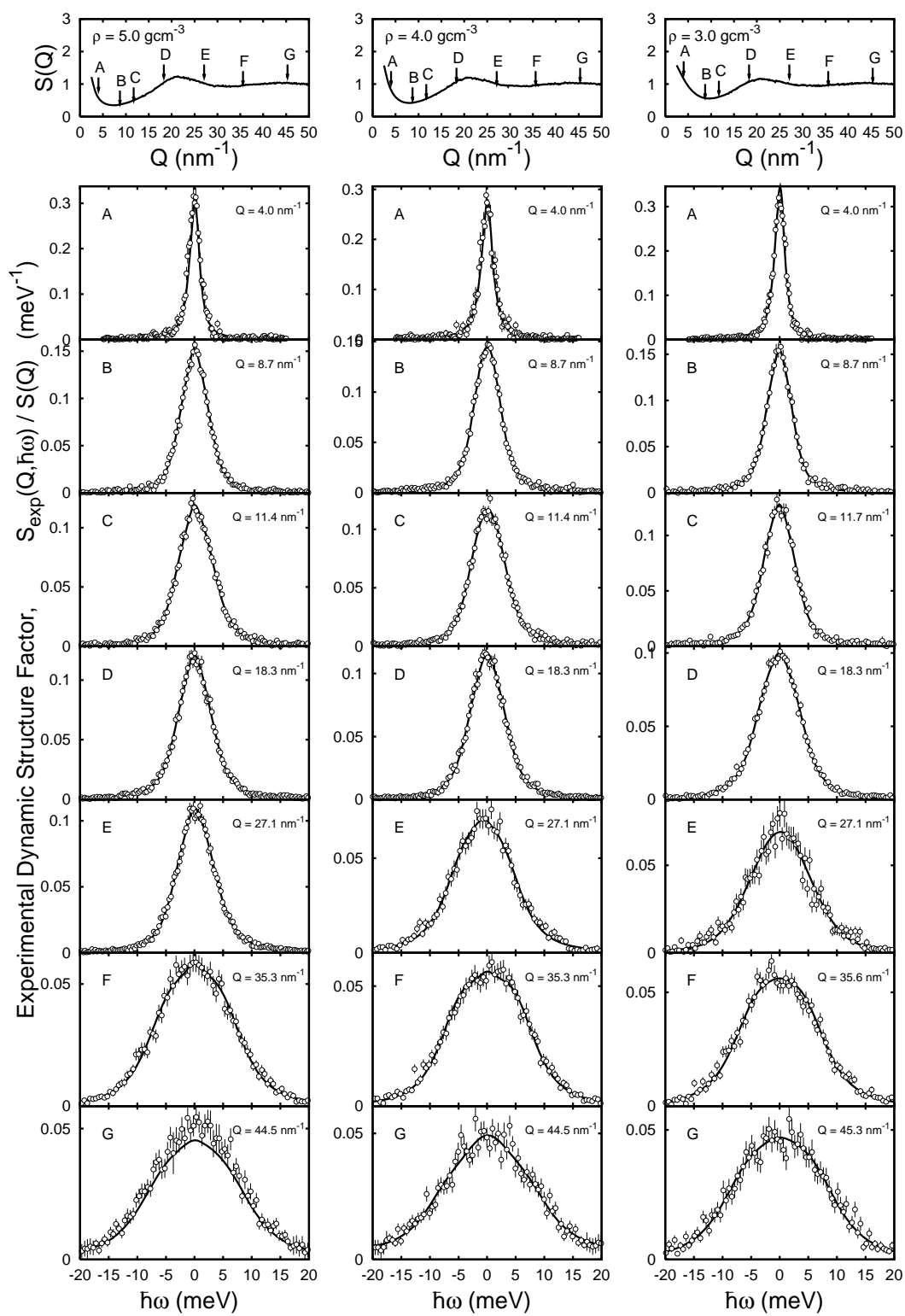


Fig. 4.5 バックグラウンドを差し引いたX線非弾性散乱スペクトル ($\rho = 5.0, 4.0, 3.0$ gcm $^{-3}$)

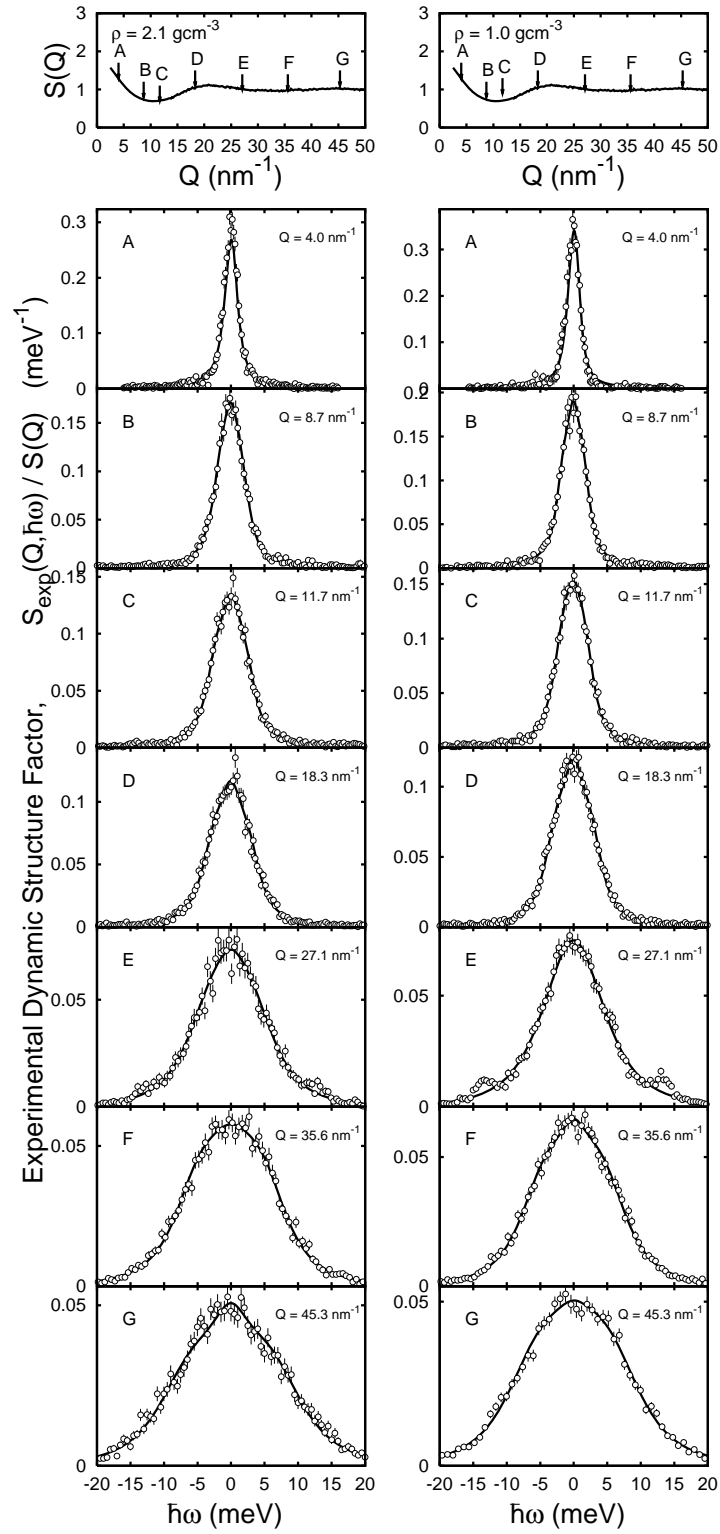


Fig. 4.6 バックグラウンドを差し引いたX線非弾性散乱スペクトル ($\rho = 2.1, 1.0 \text{ gcm}^{-3}$)

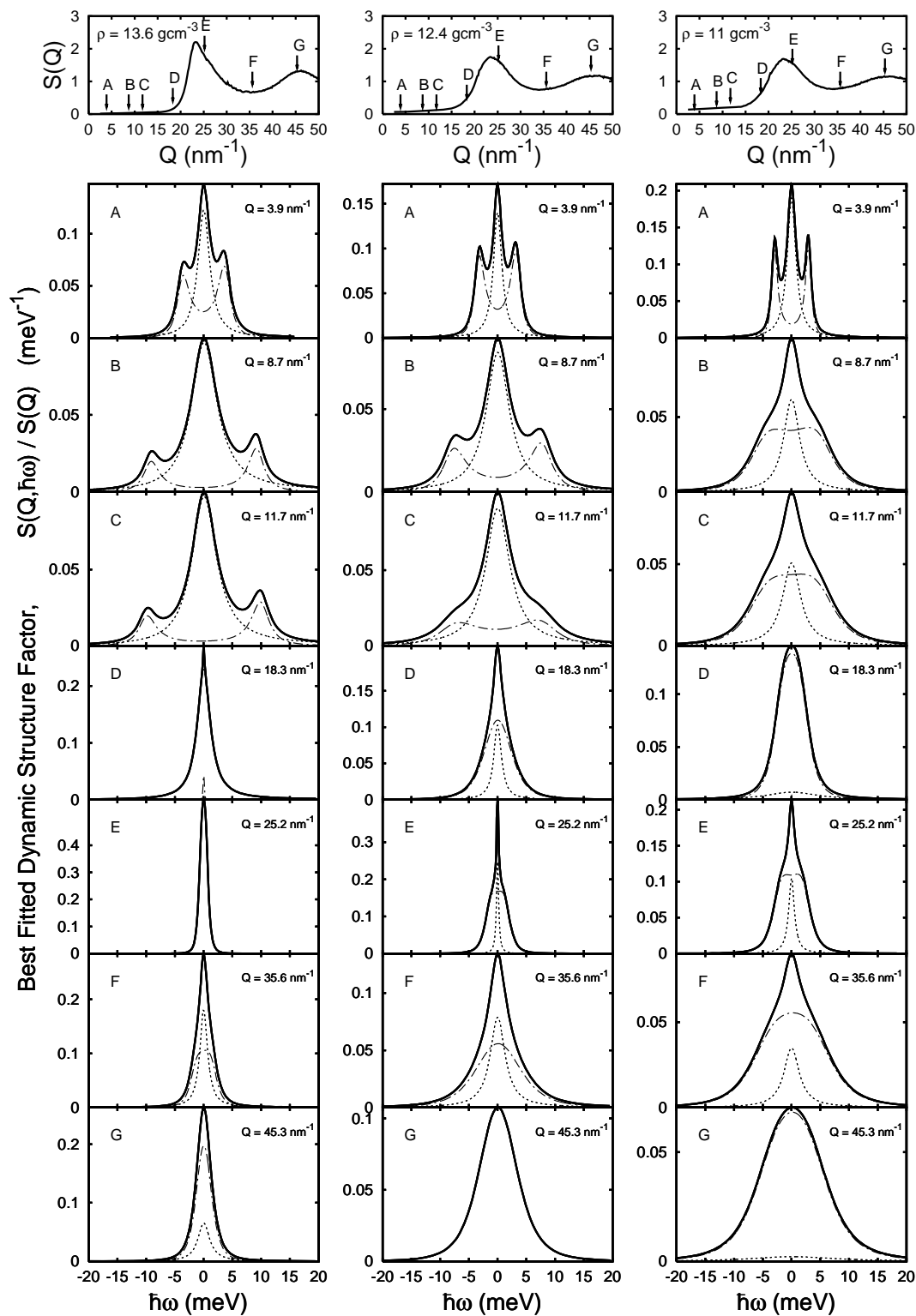


Fig. 4.7 分解能関数からの寄与が取り除かれたX線非弾性散乱スペクトル ($\rho = 13.55, 12.4, 11.0 \text{ gcm}^{-3}$) モデル関数として Lorentz 関数 + DHO 関数 ((4.22) 式) を採用した結果 .

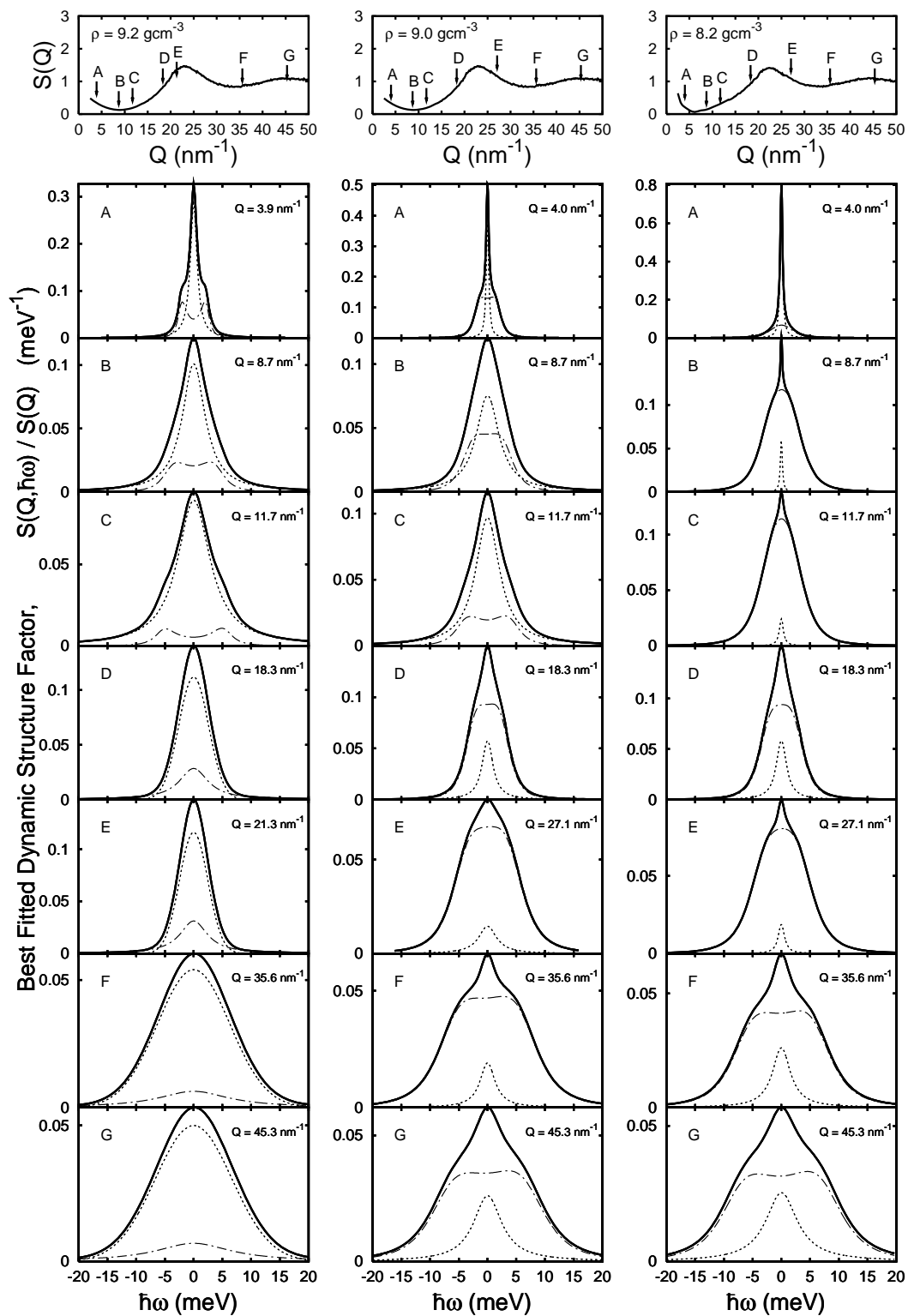


Fig. 4.8 分解能関数からの寄与が取り除かれたX線非弾性散乱スペクトル ($\rho = 9.2, 9.0, 8.2$ gcm $^{-3}$) モデル関数として Lorentz 関数 + DHO 関数 ((4.22) 式) を採用した結果 .

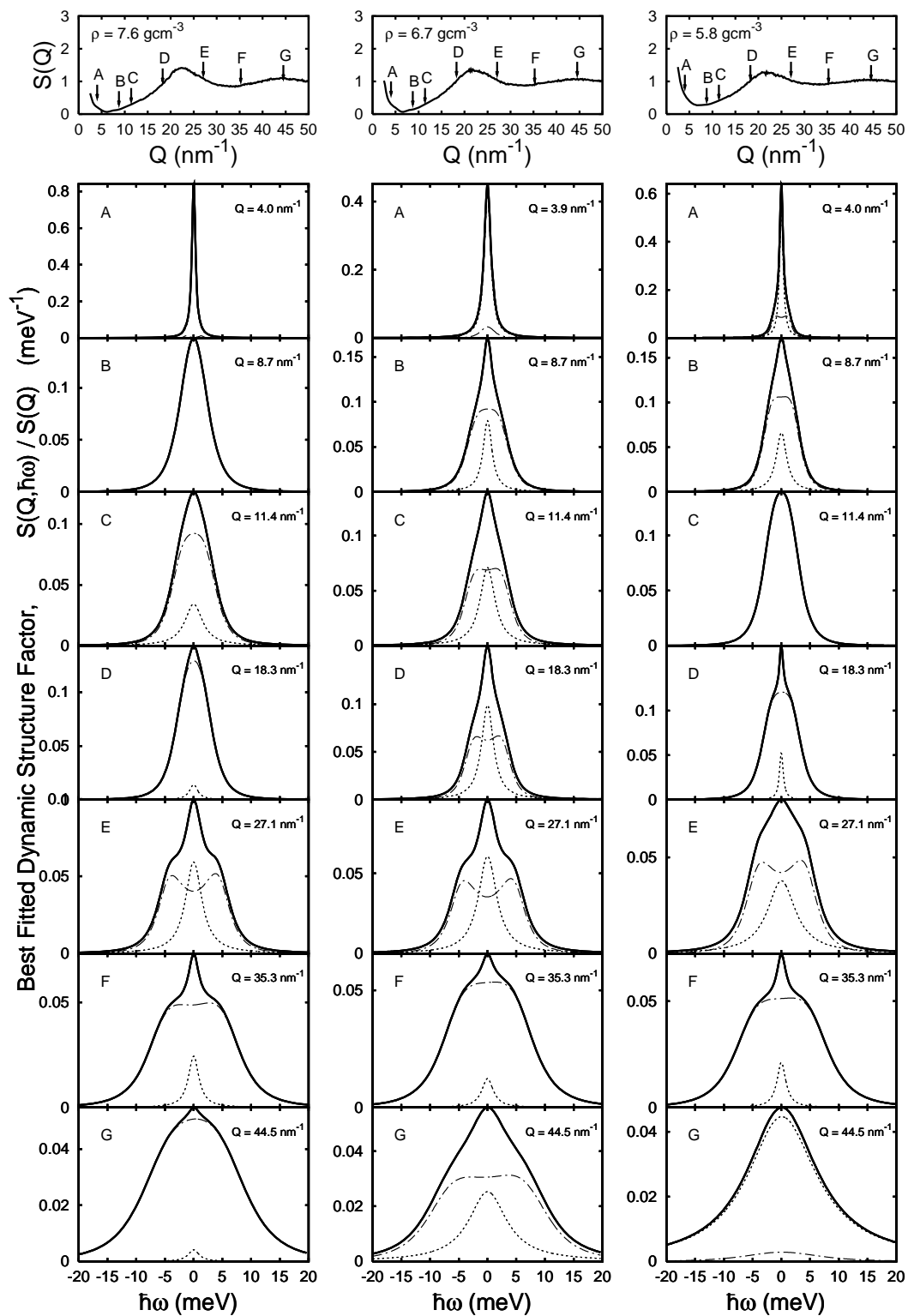


Fig. 4.9 分解能関数からの寄与が取り除かれたX線非弾性散乱スペクトル ($\rho = 7.6, 6.7, 5.8 \text{ gcm}^{-3}$) モデル関数として Lorentz 関数 + DHO 関数 ((4.22) 式) を採用した結果 .

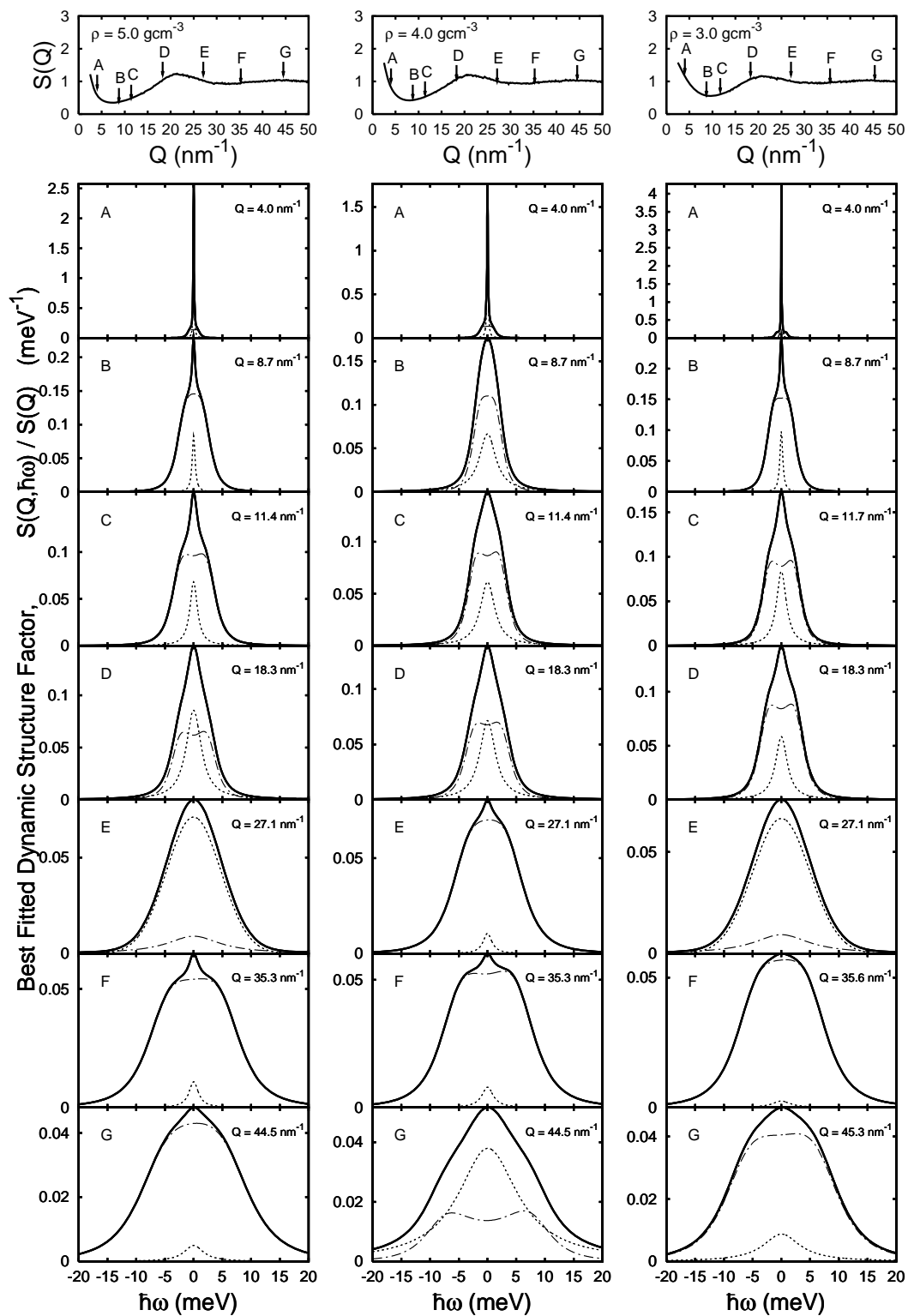


Fig. 4.10 分解能関数からの寄与が取り除かれたX線非弾性散乱スペクトル ($\rho = 5.0, 4.0, 3.0 \text{ gcm}^{-3}$)
モデル関数として Lorentz 関数 + DHO 関数 ((4.22) 式) を採用した結果 .

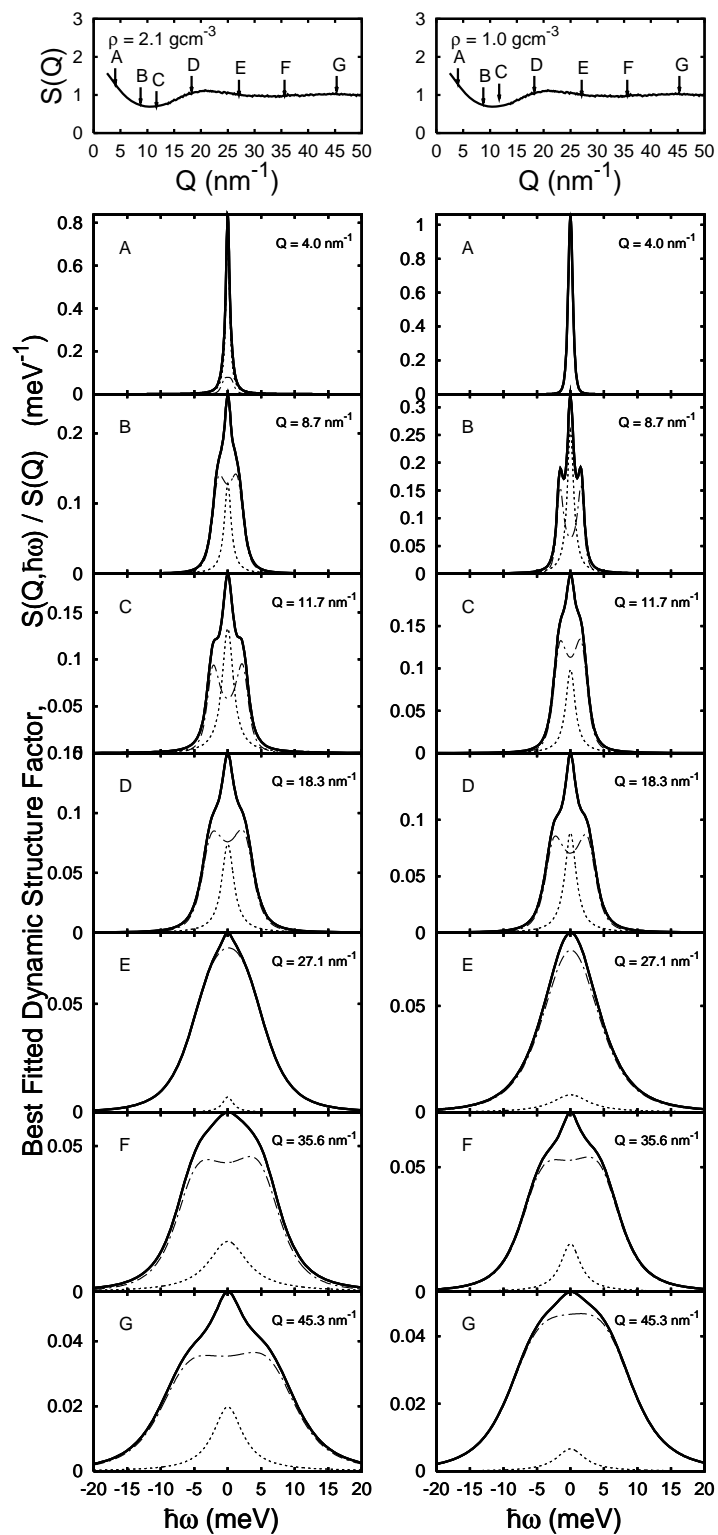


Fig. 4.11 分解能関数からの寄与が取り除かれたX線非弾性散乱スペクトル ($\rho = 2.1, 1.0 \text{ gcm}^{-3}$)
モデル関数として Lorentz 関数 + DHO 関数 ((4.22) 式) を採用した結果 .

4.4.2 分散関係と音速

($\omega - Q$) 分散関係 (dispersion relation) を調べるために、流速密度相関ピーク (current-current correlation peak) を利用する。具体的には、 $J_\ell(Q, \omega) = (\omega^2/Q^2)S(Q, \omega)$ で定義される流速密度相関関数が最大値をとる振動数 ω_p を系の特性振動数として用いる。Fig.4.12 は、前節 (4.4.1) で述べた Lorentz + DHO 関数モデルを用いて最適化した $S(Q, \omega)$ から $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ を求め、そのピーク位置 ω_p を Q に対してプロットしたものである。一般に、 $S(Q)$ の第一ピーク位置を Q_m とすると $Q \leq Q_m/2$ まで $\omega_p(Q)$ が上向きになり、 $Q_m/2 \leq Q \leq Q_m$ では下向きに折れ曲がる。 $Q \sim Q_m/2$ の領域は結晶におけるブリルアン域境界に相当する。流体では、連続体 (hydrodynamics) から運動学的 (kinematic) 領域へ移行する境界をあらわす。この領域を越えると密度ゆらぎは減少し、伝搬が小さくなるかもしくは無くなる。しかし、流速密度相関関数のピークエネルギー ω_p が表す流速密度ゆらぎ (current-fluctuation) は、ある振動数と寿命を伴って伝搬する。したがって、 Q の小さい領域から大きい領域ま

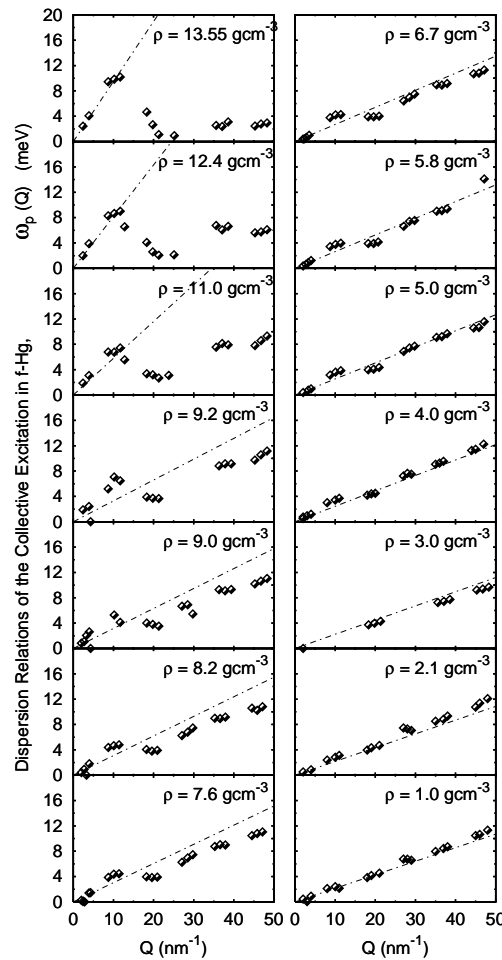


Fig. 4.12 低密度化水銀流体の ($\omega - Q$) 分散関係

Lorentz + DHO 関数モデルで最適化された縦流速密度相関がピークを取るエネルギー値 $\omega_p(Q)$. 密度は $\rho = 13.55 - 1.0 \text{ gcm}^{-3}$ (換算密度 $\rho/\rho_c = 2.3 - 0.17$) について Q 依存性で表示した . 一点鎖線は、超音波吸収実験で得られた音速 [10, 11] から線形外挿される ($\omega - Q$) 関係 . 低密度化による非分散化と 9 gcm^{-3} (金属-非金属転移) 近傍における超音波吸収実験から推測されるエネルギーとの間の異常分散は注目に値する .

で流速密度ゆらぎという量を用いて分散関係を議論することが可能となる^{f)}。 $Q \gg Q_m$ の領域では、最終的に単一原子モードのみに依存し、集団的なモードの寄与は無くなる。

音速について、ダイナミクスを議論する場合には、 ω_p をそのとき測定された波数 Q で規格化した値 ω_p/Q として有効音速度 (effective sound velocity) を定義して用いる。Fig.4.13 は、低密度化水銀流体の有効音速 v_p を Q に対してプロットしたものである。

フィッティングの結果については、最小二乗値 χ^2 で 1 の周りに収まる。但し、特にフィッティングの良くないのは臨界密度近傍で且つ低波数領域のデータである。これは、主に分解能関数の限界 (resolution limit) による。

Fig.4.12 の分散関係と Fig.4.13 の有効音速についての詳細な議論は (4.5) 節 - (4.7) 節において行う。ここでは全体の傾向をみるためにデータを整理した。

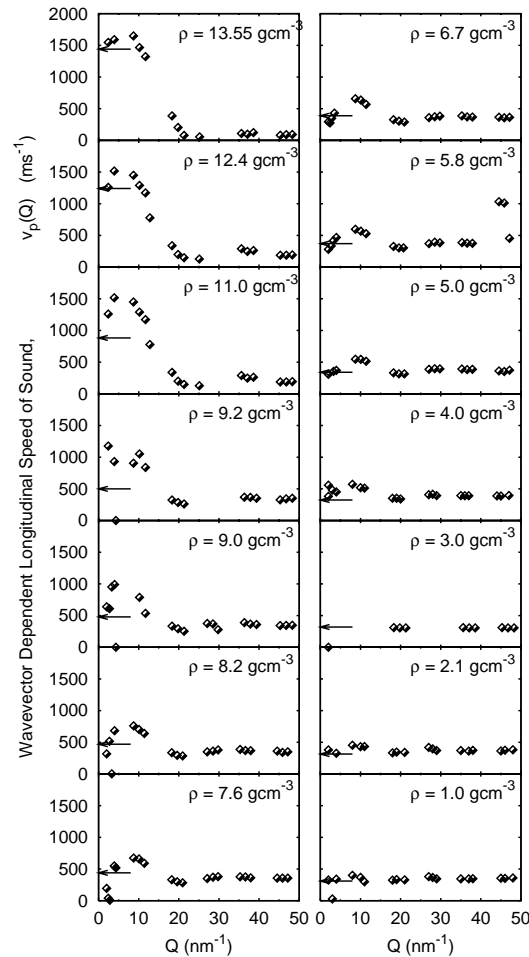


Fig. 4.13 低密度化水銀流体の音速

Lorentz + DHO 関数モデルで最適化された縦流速密度相関がピークを取るエネルギー値 $\omega_p(Q)$ に相当する有効音速度 $v_p(Q) = \omega_p(Q)/Q$. 密度は $\rho = 13.55 \sim 1.0 \text{ gcm}^{-3}$ (換算密度 $\rho/\rho_c = 2.3 \sim 0.17$) について Q 依存性で表示した . 矢印は、超音波吸収実験で得られた音速 [10,11] . 低密度化による非分散化と 9 gcm^{-3} (金属 非金属転移) 近傍において超音波吸収実験から推測されるエネルギーとの間に見られる異常な音速は注目に値する .

^{f)} DHO 関数のピークをとる振動数だけでは系全体の励起モードを的確に表しているとはいえない . 熱拡散による散逸モードと集団励起モード両方を含んだ関数によってシステム本来の現象を表せる . 特に減衰の大きい系に対して非常に有効となる .

4.5 液体金属領域でのダイナミクスと金属 非金属転移 ($\rho = 13.55 \rightarrow 9.2 \text{ gcm}^{-3}$)

本節では、常温常圧から金属 非金属転移近傍までの液体金属領域(換算密度 $\rho/\rho_c = 2.3 - 1.6$) での水銀のふるまいについて述べる。(Fig.3.9 の (T-P) 相図上における ① - ④)

4.5.1 分散関係

はじめに Fig.4.14(a) の常温の液体水銀(密度 $\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$) の結果から説明をおこなう。丸印は Lorentz + DHO モデル関数を用いて求められた励起エネルギー $\omega_p(Q)$ である。実線 $\omega(Q \rightarrow 0)$ は超音波実験から見積もられる外挿線であり、赤の実線は分散関係の傾向をより明確に視覚化できるようにしたガイド線である。破線は、静的構造因子 $S(Q)$ をあらわし、分散関係との対応を見るために共に示す。 $Q \leq 0.5 Q_m$ の領域では、 $\omega_p(Q)$ は実線から正の方向にずれて分散があらわれる。この現象は正の分散 (positive dispersion) とよばれ、このような Q 領域では程度の差はあるが、液体中に一般的に見られる現象である。この正の分散は、流体を連続体とみる見方を原子レベルまで外挿していったときに固体様の粘弾性的効果が顕著になるためであると一般的に解釈されている。逆に言えば、このような固体様の高い振動数のふるまいは、空間スケールを広げてゆくと見えなくなる。

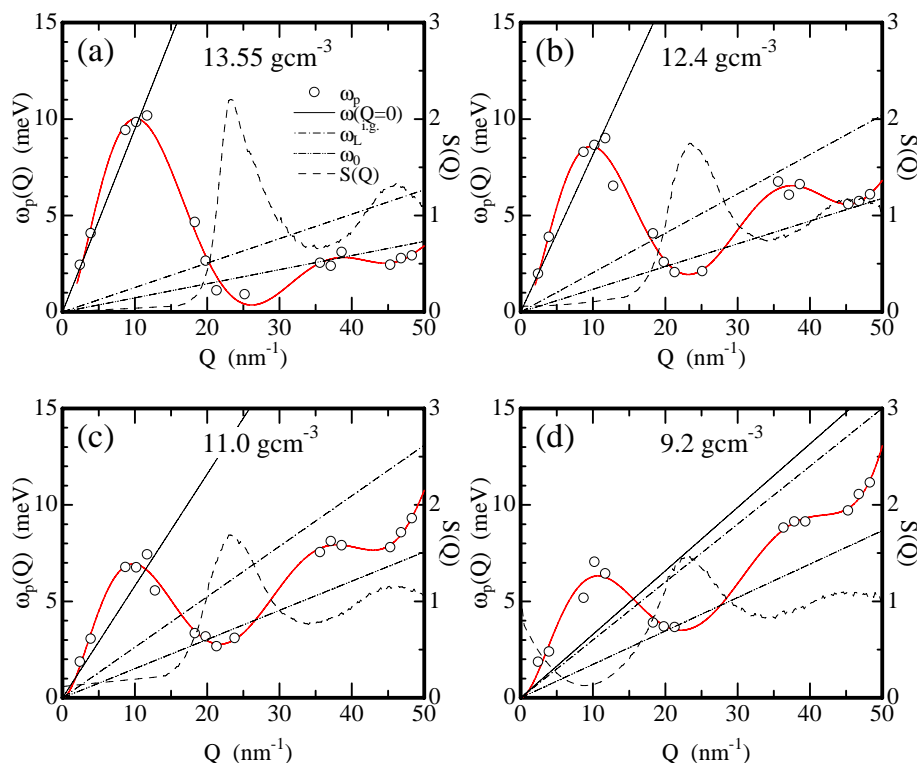


Fig. 4.14 液体水銀の ($\omega - Q$) 分散関係

($\rho = 13.55 - 9.2 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 2.3 - 1.6$) (a) 13.55 gcm^{-3} (298 K, 2 or 5 bar)、(b) 12.4 gcm^{-3} (773 K, 50 or 100 bar)、(c) 11.0 gcm^{-3} (1273 K, 500 bar)、(d) 9.2 gcm^{-3} (1673 K, 1500 bar)

常温の液体水銀の非弾性散乱の実験については第1章で示したようにX線、中性子散乱で実験結果が報告され、共にフォノン分散関係に正の分散が認められている。X線非弾性散乱をおこなった細川ら [12] の結果からは 20 % 程度の正の分散が示された。一方、中性子非弾性散乱をおこなった Bove ら [13] は 45 % 程度のかかなり大きな正の分散を示し、両者で大きなずれが生じている。Bove らは、この異常に大きな正の分散を Bohm-Staver の自由電子モデル $\omega_{\text{plas}}^2(Q) = \Omega_{\text{plas}}^2(Q)/\varepsilon(Q, 0)$ を用いて説明している [14]。(ここで、 Ω_{plas} : 遮蔽効果により規格化されたイオンガスのプラズマ振動数、 ω_{plas} : イオンガスのプラズマ振動数、 $\varepsilon(Q, 0)$: 等方性電子ガスの静的誘電関数である) しかしながら、本研究の結果は 15 % 程度の正の分散を示し、細川らの結果をよく支持している。そのため、常温の液体水銀の音速を Bohm-Staver の自由電子モデルで説明することに疑問が残る。

$S(Q)$ の最大値 Q_m ($\simeq 23 \text{ nm}^{-1}$) において分散関係は最小値まで落ち込み、 $S(Q)$ の第二ピーク $2 Q_m$ ($\simeq 46 \text{ nm}^{-1}$) で再び narrowing が起こり分散の低下が生じる。 $S(Q)$ の第一、第二ピークの間 $1.5 Q_m$ ($\simeq 35 \text{ nm}^{-1}$) では分散の上昇がみられる。 $0.5 Q_m$ ($\simeq 11, 12 \text{ nm}^{-1}$) の pseudo-Brillouin 域境界で ω_p はピークをとる。 $0.5 Q_m$ を過ぎると、分散は positive から negative へと転化して折れ曲がる。凝縮相において分散関係が描く Q_m 近傍の溝を伝搬ギャップ (propagation gap) とよぶことにする。伝搬ギャップの最小値をとる Q_m では、 ω_p は、ほぼゼロエネルギーに近い値 0.7 meV をとる。 $1.5 Q_m$ では分散の上昇がみられ、 $2 Q_m$ でのスペクトルを見ると若干の narrowing が起こり、分散は低下する。理論的にみると、 $Q \gg Q_m$ の領域においては、平均原子間距離や平均衝突時間よりも短い短距離短時間のダイナミクスを反映していることになり、この領域では、原子ダイナミクスの集団的な性質は消失する。そのため、一原子ダイナミクス、すなわち短波長極限 ($Q \gg Q_m$) では理想気体的なふるまいを示すことになる。ここでは、具体的に一原子の運動量分布をあらわし、非弾性散乱スペクトルとして観測される $S(Q, \omega)$ はガウス関数になる。ところが、常温水銀で測定した $Q \sim 45 - 48 \text{ nm}^{-1}$ においては、まだまだガウス関数から掛け離れている。非ガウス成分の寄与が $Q \sim 2Q_m$ でもずいぶん多く、理想気体的なふるまいを示す領域は、より高い Q 領域ということになる。これは、 Q_m まで折り返した分散関係が再び $Q = 30 - 50 \text{ nm}^{-1}$ という高次の pseudo-Brillouin 域で折り返され、集団的な様相と一原子的な様相が混在していると捉えられる (このことは、常温の液体水銀が単純な二体衝突 (binary collision) では無く、多体相関をもっていることをあらわしたものである)。後で示すように、この折り返しは低密度化に伴って小さくなり、 $\omega_p(Q)$ の形は、 $S(Q)$ の振幅の大きさを反対向きにしたものとよく連動する。一点鎖線は、 $\omega_{L^{\text{g}}} = \sqrt{3}v_0Q = \left(\sqrt{\frac{3k_B T}{m}}Q\right)$ で表記

される理想気体極限の上限振動数を意味する。また二点鎖線は、 $\omega_0 = v_0Q = \left(\sqrt{\frac{k_B T}{m}}Q\right)$ (ここで v_0 は等温速度) で表記される熱振動を表し、理想気体極限の下限振動数を意味する。 $Q \geq 30 \text{ nm}^{-1}$ における常温水銀のX線非弾性散乱スペクトルは、本研究によってはじめに示されたが、 $Q = 30 - 50 \text{ nm}^{-1}$ では、理想気体の上下両極限に入っていない。これは、この Q 領域での $S(Q, \omega)$ が非ガウ斯的であることと符合する。

次に Fig.4.14(b) に示す密度 $\rho = 12.4 \text{ gcm}^{-3}$ ($T = 773 \text{ K}$, $P = 100 \text{ bar}$ (50 bar)) での結果について説明をおこなう。 $Q < \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ ($Q \leq 0.5 Q_m$) の領域で正の分散がさらに

大きくなり、25 % になる。 $Q \sim 23 \text{ nm}^{-1}$ ($Q \sim Q_m$) における 非弾性散乱スペクトルの narrowing も常温に比べて幅が広がり、 $Q \sim Q_m$ における伝播ギャップの溝の深さが少し浅くなり、最小値で 2.0 meV である。 $Q = 30 - 50 \text{ nm}^{-1}$ における分散関係の振動は同様に見られ、 $1.5 Q_m$ で高く、 $2 Q_m$ で低くなり、スペクトルの形状もガウス関数成分の寄与が増す。理想気体極限の上限 $\omega_L^{i.g.}$ 、下限 ω_0 の間で振動するようになる。伝播ギャップに伝播モードが出現してきたことや Q の大きい $Q \sim 50 \text{ nm}^{-1}$ で理想気体様のふるまいに次第に近づいていくことは不規則性が増したことから考えられる。

Fig.4.14(c) に示した $\rho = 11.0 \text{ gcm}^{-3}$ ($T = 1273 \text{ K}$, $P = 500 \text{ bar}$) は、これまで NFE (nearly free electron) としてふるまってきた伝導電子が強く散乱を受け始めるようになる密度である。X線非弾性散乱の結果は $Q < \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ ($Q \leq Q_m$) の領域で正の分散が益々大きくなり、45 % になる。 $Q \sim 23 \text{ nm}^{-1}$ ($Q \sim Q_m$) における 非弾性散乱スペクトル $S(Q, \omega)$ の形状も $\rho = 12.4 \text{ gcm}^{-3}$ に比べて幅が広がり、伝播ギャップの溝はさらに浅くなり、最小値で 2.8 meV をとる。 $Q = 30 - 50 \text{ nm}^{-1}$ における分散関係の振動は同様に見られ、($1.5 Q_m$ で高くなり、 $2 Q_m$ で低くなる) スペクトルの形状もガウス関数成分の寄与がさらに増す。これらは、理想気体極限の上限振動数 $\omega_L^{i.g.}$ 、下限振動数 ω_0 の間で振動する。伝播ギャップにおいて、伝播モードが促進することや 高 Q 領域 ($Q > 30 \text{ nm}^{-1}$) で理想気体様のふるまいに次第に近づいていくことは不規則性がより増大し、擬周期性 (pseudo-periodicity) が無くなることと符合する。

Fig.4.14(d) に示した $\rho = 9.2 \text{ gcm}^{-3}$ ($T = 1673 \text{ K}$, $P = 1500 \text{ bar}$) まで低密度化すると明らかに様相が変わる。この密度は、金属 非金属転移が開始する密度 ($= 1.5 \rho_c$) である。注目すべきことに、 $Q < 10 \text{ nm}^{-1}$ ($Q \leq 0.5 Q_m$) の領域で正の分散は異常に大きくなり、200 % になる。正の分散がこれほどまでに大きくなるケースはこれまでに報告されていない。この低波数領域の異常分散については、後ほど(4.8) 節、(4.9) 節、(4.10) 節において詳しく議論をおこなうが、臨界密度ゆらぎとは異なった、金属 非金属転移によって駆動される動的な変化であると考えられる。 $Q = 23 \text{ nm}^{-1}$ ($Q \sim Q_m$) における 非弾性散乱スペクトルの形状も $\rho = 11.0 \text{ gcm}^{-3}$ に比べてさらに幅が広がり、伝播ギャップの溝はさらに浅くなり、最小値で 3.7 meV をとる。 $Q = 30 - 50 \text{ nm}^{-1}$ ($1.5 Q_m - 2 Q_m$) における分散関係の振動は同様に見られ、スペクトルの形状もほぼガウス関数成分で再現できるようになる。 ω_p は、理想気体極限の上限 $\omega_L^{i.g.}$ 、下限 ω_0 の間に完全に収まるが、しかし、分散関係の振動ははっきりと残っている。また、 $Q > 50 \text{ nm}^{-1}$ では、 $\omega_L^{i.g.}$ と ω_0 の間で振動しながら、最終的には線形のスロープ $\omega_p(Q) = \omega^{i.g.} = \sqrt{2}v_0Q$ へと次第に近づいていくはずである⁸⁾。

⁸⁾ 理想気体の動的構造因子 (free-particle dynamic structure factor) を用いて流速密度相関関数 $\tilde{J}_\ell(Q, \omega) = \frac{\omega^2}{Q^2} S(Q, \omega)$ を求めると、そのピーク振動数 ω_p は $\sqrt{2}v_0Q$ となる。この値を $\omega^{i.g.}$ と定義する。分散関係の定義として流速密度相関関数のピーク振動数を用いている場合は、高 Q 極限において $\omega_p(Q) = \sqrt{2}v_0Q$ となる。

4.5.2 有効音速度

次に有効音速度 $v_p(Q)$ ($\equiv \omega_p(Q)/Q$) を Fig.4.15 に示し、速度という視点で分散を見てゆく。

$\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.15 (a)) から説明をおこなう。まず、丸印はX線非弾性散乱測定で得られた有効音速度 $v_p(Q)$ 、実線は超音波測定から見積もられた巨視的音速 $v_p(Q \rightarrow 0)$ である。 $Q < \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ において $v_p(Q \rightarrow 0)$ で示した実線よりも音速が高く観測されるのが正の分散に対応する。 $Q \rightarrow 0$ で $v_p(Q \rightarrow 0) = 1450 \text{ m/s}$ になるよう滑らかにつないだ赤の実線はガイド線である。このとき、 $v_p(Q=4 \text{ nm}^{-1}) = 1650 \text{ m/s}$ 、 $v_p(Q=8.7 \text{ nm}^{-1}) = 1700 \text{ m/s}$ であり、 $Q = 10 \text{ nm}^{-1}$ を過ぎると分散関係でみたように音速は急激に下降する。 $Q \sim Q_m = 23 \text{ nm}^{-1}$ では、ほぼゼロ近くまで音速が減少する。これは、水銀原子が最近接原子位置まで変位することが無く、いわば液体中で構造秩序が保たれていることを意味する。 $Q > 30 \text{ nm}^{-1}$ では、高次の pseudo-Brillouin 域の影響で有効音速度は振動して観測される。このとき、理論的には $Q \gg Q_m$ において $v_p(Q)$ は等温速度 (thermal velocity) $v_0 = \sqrt{k_B T/m}$ と理想気体極限 (ideal-gas limit) $v_L^{i.g.} = \sqrt{3k_B T/m}$ の間で振動が見られ最終的に理想気体平均速度 $v^{i.g.} = \sqrt{2k_B T/m}$ に漸近する。 $\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$ のスペクトルでは $Q \sim 50 \text{ nm}^{-1}$ の領域においてもまだ完全に一原子のふるまいを示す Q では無いことが分かる。ところが、後述するように、低密度化に伴ってこの様相は変化する

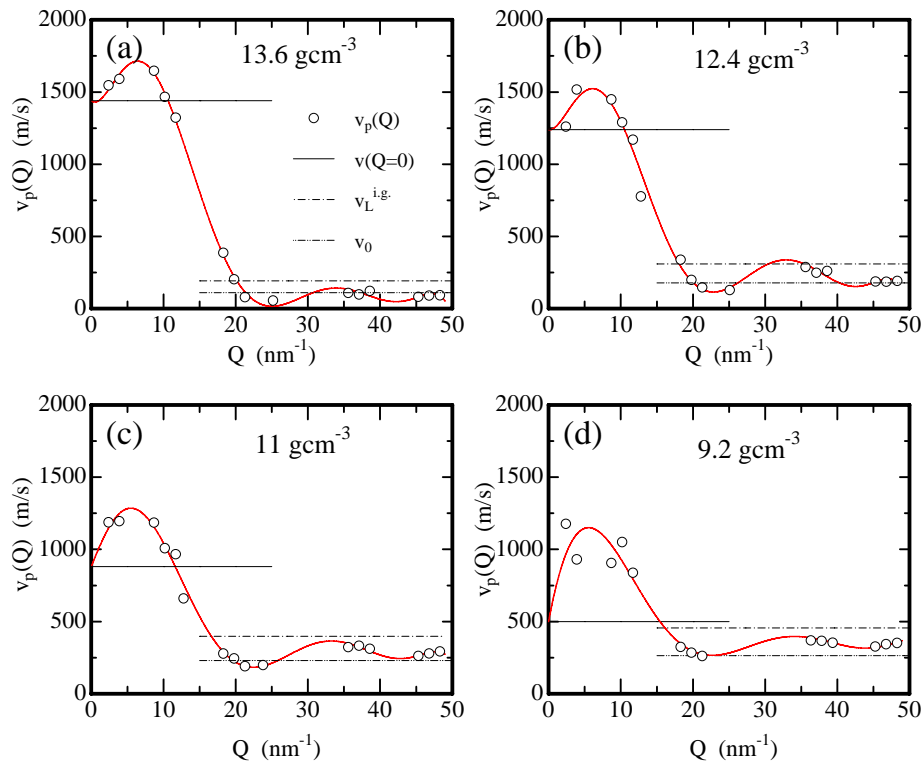


Fig. 4.15 液体水銀の有効音速度

($\rho = 13.55 - 9.2 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 2.3 - 1.6$) (a) 13.55 gcm^{-3} (298 K, 2 or 5 bar)、(b) 12.4 gcm^{-3} (773 K, 50 or 100 bar)、(c) 11.0 gcm^{-3} (1273 K, 500 bar)、(d) 9.2 gcm^{-3} (1673 K, 1500 bar)

$\rho = 12.4 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.15 (b)) では、 $v_p(Q \rightarrow 0) = 1350 \text{ m/s}$ に対し、 $v_p(Q = 4 \text{ nm}^{-1}) = 1500 \text{ m/s}$ 、 $v_p(Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}) = 1450 \text{ m/s}$ である。また $\rho = 11.0 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.15 (c)) では、 $v_p(Q \rightarrow 0) = 880 \text{ m/s}$ に対し、 $v_p(Q = 4 \text{ nm}^{-1}) = 1200 \text{ m/s}$ 、 $v_p(Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}) = 1250 \text{ m/s}$ をとる。 $Q > 30 \text{ nm}^{-1}$ では、高次の pseudo-Brillouin 域の影響で有効音速度は振動して観測され、 $v_p(Q)$ は、等温速度 v_0 と理想気体極限 $v_L^{i.g.}$ の間で振動が見られ、理想気体平均速度 $v^{i.g.}$ を中心にして振動する。

$\rho = 9.2 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.15 (d)) では、 $v_p(Q \rightarrow 0) = 500 \text{ m/s}$ に対し、 $v_p(Q = 4 \text{ nm}^{-1}) = 900 \text{ m/s}$ 、 $v_p(Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}) = 900 \text{ m/s}$ となり、有効音速度は 200 % 近くなり、著しい上昇が確認された。

以上、 $\rho = 13.55 \sim 9.2 \text{ gcm}^{-3}$ の $(\omega - Q)$ 分散関係と有効音速度 $v_p(Q)$ をまとめると、1. 低密度化に伴って正の分散 (positive dispersion) が顕著になる。ここで平均化した時の分散の大きさは、 $\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$ で 15 %、 $\rho = 12.4 \text{ gcm}^{-3}$ で 25 %、 $\rho = 11.0 \text{ gcm}^{-3}$ で 45 %、 $\rho = 9.2 \text{ gcm}^{-3}$ で 200 % である。2. Q_{\max} 付近における伝播モードの溝 (propagation gap) が低密度下に伴って浅く不鮮明になる。3. 高い Q 領域においても分散の振動がみられ、低密度化に伴って振幅が少しずつ小さくなる。4. 低密度下に伴って、 $(\omega - Q)$ 分散関係が分散から非分散化に向かって次第に変化する。5. 高い Q 領域では、非弾性散乱スペクトルが非ガウスのからガウス関数的へ変化し、集団モードの伝播がほぼ消滅する。

4.5.3 高 Q 領域における一原子的ふるまい

ここで、高 Q 領域における非弾性散乱スペクトルのふるまいについて、Lorentz 関数と DHO 関数から成るモデル関数 (4.22) 式とは異なるモデルを利用して検討をおこなう。本節では、液体金属領域のふるまいについてまとめているが、このモデルの適用に関しては超臨界領域、高密度気体領域も含めて本節でまとめて検討をおこなうことにする。 $Q \gg Q_m$ の領域におけるダイナミクスは、集団励起が消滅し、一粒子描像つまり理想気体的なふるまいとなり、以下の Gauss 関数のスペクトルとして観測される。

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{S_s(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} v_0 Q} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\omega - \omega_R}{v_0 Q} \right)^2 \right] \quad (4.25)$$

ここで、 ω_R は反跳エネルギー $\hbar\omega_R = \hbar^2 Q^2 / 2m$ を与える振動数である。

高 Q 領域における非弾性散乱スペクトルの Gauss 関数からのずれを表す関数として便利な次の pseudo-Voigt 関数と呼ばれる曲線を用い、完全な理想気体からのずれの大きさを評価する。これは、Gauss 関数と Lorentz 関数の畳み込みで与えられる Voigt 関数を近似した関数であり、物理的な意味としては一粒子の運動と拡張された熱拡散モードをあらわす。規格化された pseudo-Voigt 関数 $f_{pv}(x)$ は次式で与えられる。

$$f_{pv}(x) = (1 - \eta) f_G(x, \gamma_L) + \eta f_L(x, \gamma_L) \quad (4.26)$$

$$f_G(x, \gamma_G) = (1/\pi^{1/2} \gamma_G) \exp(-x^2/\gamma_G^2) \quad (4.27)$$

$$f_L(x, \gamma_L) = (1/\pi \gamma_L) (1 + x^2/\gamma_L^2)^{-1} \quad (4.28)$$

ここで、 $f_G(x, \gamma_G)$ と $f_L(x, \gamma_L)$ は規格化された Gauss 関数と Lorentz 関数である。 γ_G 、 γ_L はそれぞれ、(4.30) 式で表される Γ を用いて $\gamma_G = \Gamma/2(\ln 2)^{1/2}$ 、 $\gamma_L = \Gamma/2$ で与えられる。

η は 2 つの関数の構成比 (Lorentz 関数の比重) をあらわす。Thompson ら [15] は、Gauss 関数と Lorentz 関数 の最大半値幅 Γ_G 、 Γ_L を Lorentz 関数成分の比重 η と以下のように関係づけ、Gauss 関数と Lorentz 関数の畳み込みを表す pseudo-Voigt 関数を提案している。

$$\eta = 1.36603(\Gamma_L/\Gamma) - 0.47719(\Gamma_L/\Gamma)^2 + 0.11116(\Gamma_L/\Gamma)^3 \quad (4.29)$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2.69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2.42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4.47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0.07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5} \quad (4.30)$$

本節では、モデル関数として、ここで定義される pseudo-Voigt 関数を利用して解析をおこなった。

Fig.4.16 は、高 Q 領域における非弾性散乱スペクトルの Gauss 関数成分の寄与 ($1 - \eta$) をあらわしたものである^{h)}。 $Q = 35 - 36$ 、 $47 - 48 \text{ nm}^{-1}$ の 2 つの Q における密度依存性について示した。図から明らかなように、 $1 - \eta$ は、 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ 付近を境に変化し、 $Q = 35 - 50 \text{ nm}^{-1}$ というそれほど大きくない Q でほぼ Gauss 関数的になり、 $\rho \leq 9 \text{ gcm}^{-3}$ では、Gauss 成分の寄与は 8 - 9 割以上になる。このことは、pseudo-Brillouin 域の周期性消失と共に平均原子間距離以下の空間領域における一原子的ふるまいが、金属 非金属転移密度より低密度ではほぼ自由粒子的であることを示唆する。

また、pseudo-Voigt 関数による最適化スペクトルの最大半値幅 (FWHM) Γ を Fig.4.17 に示す。点線は、測定温度 T を考慮した (4.25) 式 の Gauss 関数から見積もられる非弾性散乱スペクトルの最大半値幅 ($\Gamma = 2\sqrt{\ln 2} v_0 Q \simeq 2.354 v_0 Q$) である。 $\rho = 13.6 \text{ gcm}^{-3}$ において、理想気体をあらわす点線からのずれが最も大きく 2 倍以上の違いがある。低密度に伴いこのずれは小さくなり、 $\rho \leq 9.0 \text{ gcm}^{-3}$ ではほぼ重なる。

これらの結果は、金属 非金属転移ゆらぎと自由粒子的ふるまいに何らかの相関をもつ可能性を示唆する。このことに関して、本章のまとめで再度議論する。

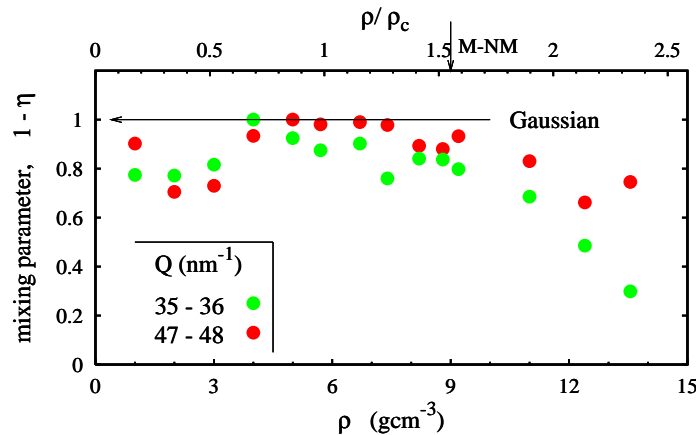


Fig. 4.16 高 Q 領域における非弾性散乱スペクトルの Gauss 関数成分

pseudo-Voigt 関数の Gauss 成分の比重 $1 - \eta$ (η : mixing parameter) で表示。 $Q = 35 - 36 \text{ nm}^{-1}$ 、 $47 - 48 \text{ nm}^{-1}$ における密度依存性で表示した。

^{h)} $\eta = 1$ は、Lorentz 関数、 $\eta = 0$ は、Gauss 関数となる

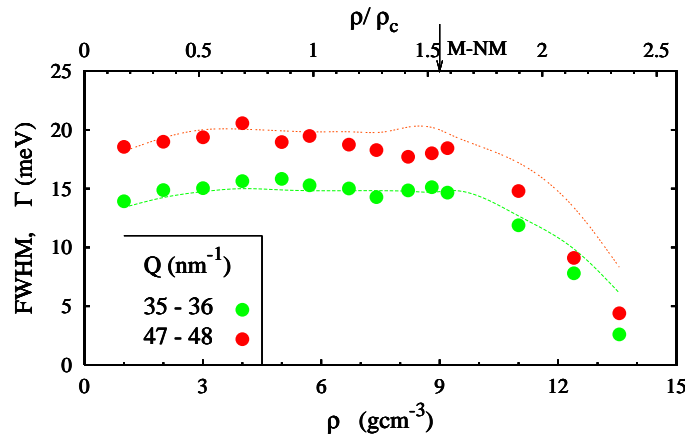


Fig. 4.17 高 Q 領域における非弾性散乱スペクトルの線幅
点線は、測定温度 T を考慮した (4.25) 式 の Gauss 関数から見積もられる非弾性散乱スペクトルの最大半値幅 ($\Gamma = 2\sqrt{\ln 2} v_0 Q \simeq 2.354 v_0 Q$).

4.6 金属－非金属転移領域から超臨界領域におけるダイナミクス ($\rho = 9.0 \rightarrow 4.0 \text{ gcm}^{-3}$)

本節では、金属 非金属転移領域から超臨界領域 ($\rho = 9.0 \rightarrow 4.0 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 2.3 - 1.6$) におけるダイナミクスについて説明をおこなう (Fig.3.9 の (T-P) 相図上における ⑤ - ⑪)。本節で最も注目されるのは金属 非金属転移後の臨界密度における臨界現象、そして金属 非金属転移と臨界現象の関係である。

4.6.1 臨界遅緩

ここでは、X線非弾性散乱法で観測される臨界現象について簡単に結果を示す。臨界点近傍では、時間的にも空間的にも密度の大きなゆらぎが生じる。ところで大きなゆらぎが起こるためには、すでに起こったゆらぎが減衰し難いことが必須となる。したがって、大きなゆらぎが起こる臨界点の近傍では、非平衡状態からの平衡への緩和が異常に遅くなる。この現象は、臨界遅緩 (critical slowing-down) と呼ばれ、非弾性散乱実験では緩和時間が長くなって観測される。つまり、スペクトル中心の線幅は、臨界密度に近くなると最も狭くなると予測できる。本研究でおこなったX線非弾性散乱スペクトルの結果は、Fig.4.18が示すように、この臨界遅緩を明瞭に捉えている。但し、スペクトル幅と分光器のエネルギー分解能が極めて近いので、分解能極限 (resolution limit) により、デコンボリュションされたスペクトル線幅は大きな誤差を含むことになる。特に $Q < 4 \text{ nm}^{-1}$ の緩和過程について詳しく議論することは困難になる。

4.6.2 分散関係

前節では $\rho = 9.2 \text{ gcm}^{-3}$ で $(\omega - Q)$ 分散関係と音速の異常が示されたが、本節ではそれよりも若干低密度化が進んだ $\rho = 9.0 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.19 (a)) から詳細に説明をおこなう。図の

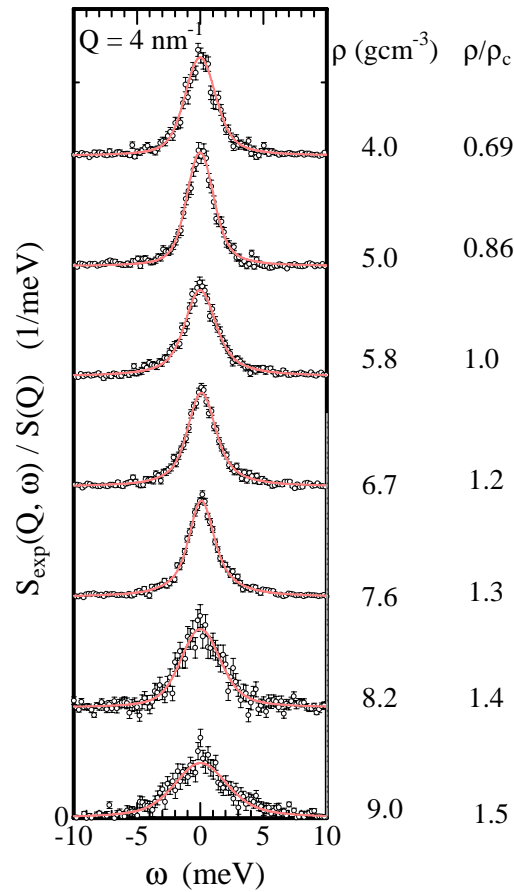


Fig. 4.18 臨界遅緩を示す流体水銀のX線非弾性散乱スペクトル
 $(Q = 4.0 \text{ nm}^{-1}, \rho = 9.0 - 4.0 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 1.5 - 0.69$)、臨界密度 $\rho = 5.8 \text{ gcm}^{-3}$ 近傍において線幅が狭まっている。

記号は前節と同じである。分散の異常は更に大きくなる。滑らかにつないだ赤の実線は、 $Q = 2 - 4 \text{ nm}^{-1}$ と $Q = 9 - 11 \text{ nm}^{-1}$ の間が線形に近い関係から $Q \sim 7 \text{ nm}^{-1}$ にピークをもつような傾向を示す。通常、分散の折れ曲がり(極大) pseudo-Brillouin 境界域 ($Q \sim Q_m/2 = 11 - 12 \text{ nm}^{-1}$) で生じることを考えれば、単純な分散とは異なるふるまいをする。また $Q \sim 7 \text{ nm}^{-1}$ は $S(Q)$ が最小値をとる Q に近い。さらに、 $Q \sim Q_m$ に存在する伝搬ギャップの値は $\sim 3.5 \text{ meV}$ とこれまで以上に浅くなる。 $Q > 30 \text{ nm}^{-1}$ では、 $\omega^{i.g.} = \sqrt{2}v_0Q$ を中心とした振動が見られる。

$\rho = 7.6 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.19 (b)) では、 $Q < 10 \text{ nm}^{-1}$ において低密度化に伴う分散の上昇は止み、下降へと転ずる ($\rho = 8.2 \text{ gcm}^{-3}$ で既にこの下降は始まっている)。さらに、 $Q \sim Q_m$ に存在する伝搬ギャップの値は $\sim 3.7 \text{ meV}$ であるがギャップ自体は急速に不明瞭になってゆく。 $Q > 30 \text{ nm}^{-1}$ では、 $\omega^{i.g.}$ を中心にした振動が次第に見られなくなってくる。

$\rho = 5.8 \text{ gcm}^{-3}$ の図 (Fig.4.19 (c)) は、臨界密度に最も近い条件での結果である。Fig.4.18 のスペクトルを見れば確かに線幅の狭小化が見られる。ところが、 $(\omega - Q)$ 分散関係では金属-非金属転移領域で見られるような目立った特徴はない。分散としての振動は存在するが、臨界密度 $\rho = 5.8 \text{ gcm}^{-3}$ から非分散化の傾向が進む。 $\rho = 4.0 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.19 (d)) では、さらにその傾向が促進し、非分散化へ向かう。

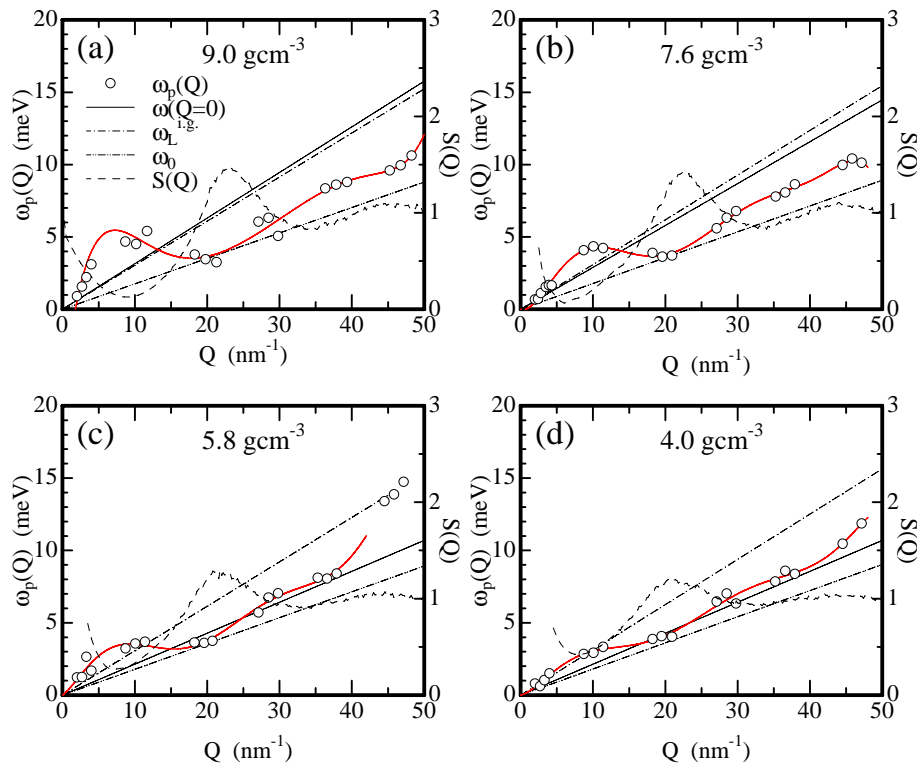


Fig. 4.19 超臨界領域における水銀の $(\omega - Q)$ 分散関係

($\rho = 9.0 - 4.0 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 1.55 - 0.69$) (a) 9.0 gcm^{-3} (1721 K, 1922 bar)、(b) 7.6 gcm^{-3} (1775 K, 1937 bar)、(c) 5.8 gcm^{-3} (1775 K, 1936 bar)、(d) 4.0 gcm^{-3} (1817 K, 1830 bar)

4.6.3 有効音速度

次に有効音速度 $v_p(Q)$ についてみる。 $\rho = 9.0 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.20 (a)) では、 $v_p(Q \rightarrow 0) = 500 \text{ m/s}$ であるのに対し、 $v_p(Q = 4 \text{ nm}^{-1}) = 1250 \text{ m/s}$ 、 $v_p(Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}) = 800 \text{ m/s}$ 。 $Q = 2 - 4 \text{ nm}^{-1}$ では上昇傾向にあり、 $Q = 9 - 11 \text{ nm}^{-1}$ では減少傾向をもち $Q \sim 7 \text{ nm}^{-1}$ でピークをとる特徴を示す。分散関係のところで述べたように、分散の折れ曲がりがあることを考えれば、有効音速度の値が異常に高いという点以外にも異常な振舞いをする。このことは、 $\zeta_1 = 2\pi/Q (= 4 \text{ nm}^{-1}) = 16 \text{ \AA}$ から $\zeta_2 = 2\pi/Q (= 8.7 \text{ nm}^{-1}) = 7 \text{ \AA}$ の間の空間領域と金属 非金属転移の間に特別な関係があることを示している。 $Q > 30 \text{ nm}^{-1}$ では、 v_0 と $v_L^{i.g.}$ の間でわずかな振動が見られる。

$\rho = 7.6 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.20 (b)) では、 $v_p(Q \rightarrow 0) = 480 \text{ m/s}$ であるのに対し、 $v_p(Q = 4 \text{ nm}^{-1}) = 700 \text{ m/s}$ 、 $v_p(Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}) = 750 \text{ m/s}$ であり、70 % 程度の正の分散が見られるが、密度の減少 $\rho = 9 \rightarrow 7.6 \text{ gcm}^{-3}$ と共に正の分散の大きさが急激に減少している。 $Q > 30 \text{ nm}^{-1}$ では、振動がわずかに見られる程度にまで小さくなる。

$\rho = 5.8 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.20 (c)) では、 $v_p(Q \rightarrow 0) = 400 \text{ m/s}$ であるのに対し、 $v_p(Q = 4 \text{ nm}^{-1}) = 600 \text{ m/s}$ 、 $v_p(Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}) = 520 \text{ m/s}$ で 50 % 程度の正の分散が見られる。 $Q > 30 \text{ nm}^{-1}$ では、振動はほとんど見られなくなる。この密度まで低密度化すると、短波長極限 $Q \gg Q_m$ で予測される $v^{i.g.} = \sqrt{2}v_0 = 350 \text{ m/s}$ と長波長極限で観測されている $v_p(Q \rightarrow 0)$ とがほぼ一致する。

$\rho = 4.0 \text{ gcm}^{-3}$ (Fig.4.20 (d)) では、40 % 程度の正の分散が見られる程度まで減少する。

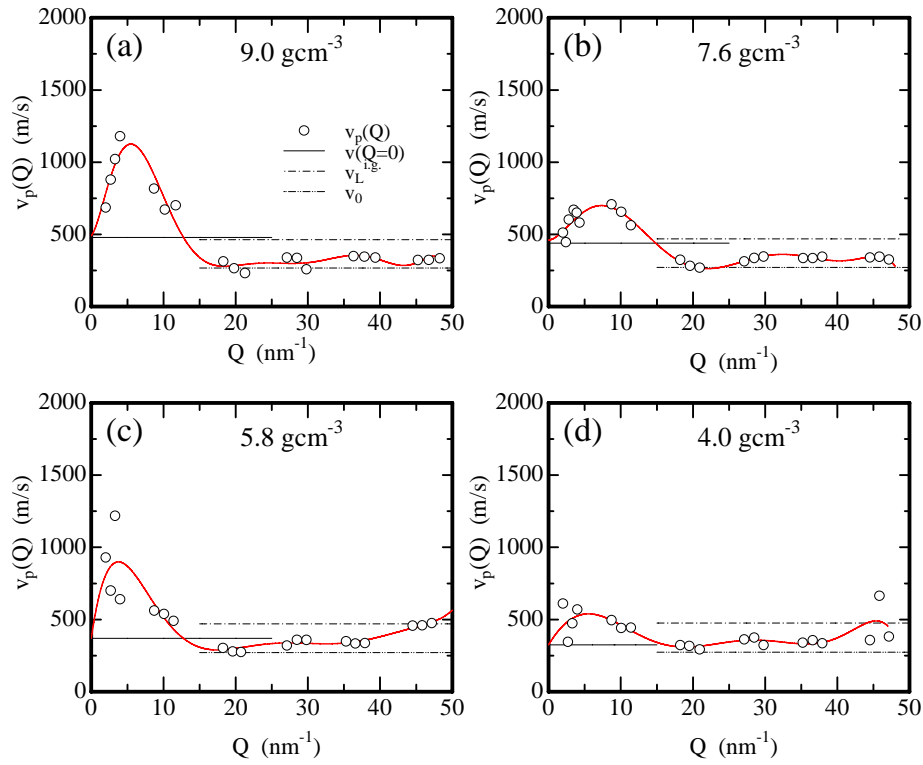


Fig. 4.20 超臨界領域における水銀の有効音速度

$\rho = 9.0 - 4.0 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 1.55 - 0.69$ 、(a) 9.0 gcm^{-3} (1721 K, 1922 bar)、(b) 7.6 gcm^{-3} (1775 K, 1937 bar)、(c) 5.8 gcm^{-3} (1775 K, 1936 bar)、(d) 4.0 gcm^{-3} (1817 K, 1830 bar)

$Q > 30 \text{ nm}^{-1}$ ではやはり $v_p(Q)$ は $v^{i.g.} = 300 \text{ m/s}$ と良く一致する。 $\rho = 4.0 \text{ gcm}^{-3}$ まで低密度化すると $v_p(Q \rightarrow 0)$ と $v^{i.g.}$ がほぼ同じ値をとるようになり、巨視的な音速と一原子の運動量分布から計算される平均速度が一致する。

ここまですると、1. 低 Q 領域の分散、音速は、金属 非金属転移で最大となりそれを境に減少の一途をたどる。2. 臨界現象は存在するが、それ自体は異常な分散、音速を示さない。3. 低密度化に伴い、非分散化が加速するということになる。

4.7 非金属気体のダイナミクス ($\rho = 3.0 \rightarrow 1.0 \text{ gcm}^{-3}$)

本節では、高密度非金属気体 ($\rho = 3.0 \rightarrow 1.0 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 0.52 - 0.12$) での水銀のふるまいについて述べる。(Fig.3.9 の (T-P) 相図上における ⑫ - ⑭)

水銀の気体状態 (高密度気体) は、凝縮することによって金属化する前駆体であるということもあり非常に興味深い。もともと二価金属は閉殻構造 (ns^2np^0) によって特徴づけられ、希薄レベルでは s、p バンドの重なりが解け非金属、一方、その対極にある凝縮体レベルではバンドの重なりにより金属としてふるまう。

水銀二原子分子の研究は、様々な実験的研究の対象になっている [16]。光吸収からは、 $D_0(\text{Hg}_2)$ の温度依存性が調べられている [17]。基底状態の二体ポテンシャルについては異なるモデルが導出されている。これらは、粘性データ [18] から導かれた経験的レナード・ジョー

ンズポテンシャルを用いている。また、Morse モデルは、ジェット膨張ビーム分光 [19, 20] の結果を用いている。ポテンシャル井戸はかなり浅いため、一般的に水銀原子は化学結合をつくらず、結合があったとしても、極めて弱い結合のファン・デア・ワールス分子 ($D_0(\text{Hg}_2) = 0.041 \text{ eV}$) としてふるまうと考えられている。したがって水銀の気相状態では、基本的には、化学結合によるダイマーは形成されないと考えられる。その理由は、水銀原子の基底電子状態 ($5d^{10}6s^2$) が閉殻構造をとっており、 $6s^2$ 閉殻電子配置の不活性特性によりそれ自身では十分な結合が形成できないことによる。この水銀原子間に働く相互作用ポテンシャルは、希ガス原子と同様に閉殻構造をとり、相手原子との間にごくわずかな電荷移動を伴い、高い分極状態で相互作用していると考えられる。このような意味で水銀蒸気は “擬ヘリウム (pseudo-Helium)” とよばれる [21]。

しかしながら、この一般的な見解に反し、水銀原子のダイマー (Hg_2) があるという見方もある。水銀蒸気 Hg_2 の基底状態における結合長が、ジェット冷却分子の等方的、選択的な高分解能振動・結合スペクトルの研究によって決定されている [22]。光学吸収スペクトル [23] と DILS (Depolarized Interaction Induced Light Scattering) [24–26] の結果は、同様に水銀蒸気中のダイマーの存在を支持している。また最近の高密度水銀蒸気の X 線回折実験 [27] によると、静的構造因子 $S(Q)$ の解析結果から、高密度蒸気の原子間距離は、水銀ダイマーの距離に近いことが分かっている。

つまり、非金属気体の水銀は、本質的にはファン・デア・ワールス分子として弱い相互作用をしながら、しかし完全なファン・デア・ワールス的ではないため、わずかに希ガスのふるまいからずれると考えられている。

静的構造因子 $S(Q)$ に加えて、水銀蒸気の動的構造に関する研究から有意義な情報を導き出せる可能性はある。幸運にも、第三世代のシンクロトロン射光を用いた高分解能 X 線非弾性散乱法は、高密度水銀蒸気の集団的・個別的運動状態を研究するプローブとして極めて有効である。

本節では得られた動的構造因子 $S(Q, \omega)$ をもとに、以下の点について検討する。1. 高密度水銀気体に対して、拡張された流体力学モデルが適用可能か。2. 非弾性散乱スペクトルには希ガスのふるまいだけしか認められないか、もしくは協同運動のようなものが見えるのか。

実験条件は $\rho = 3.0 \text{ gcm}^{-3}$ ($T = 1723 \text{ K}$, $P = 1308 \text{ bar}$)、 $\rho = 2.1 \text{ gcm}^{-3}$ ($T = 1623 \text{ K}$, $P = 1028 \text{ bar}$)、 $\rho = 1.0 \text{ gcm}^{-3}$ ($T = 1423 \text{ K}$, $P = 510 \text{ bar}$) である。

非弾性散乱スペクトルは、すでにみたように Fig.4.5、Fig.4.6 に表示されている。データは実験により得られる積分強度で規格化して表示してある。非弾性散乱スペクトルには明確な非弾性ピークもしくはショルダーはなく、シングルピークをもつだけであり、線幅 (FWHM) は Q が大きくなるにつれて単調に増加する特徴をもつ。このような、集団励起を伴わない $S(Q, \omega)$ は Ar のような古典液体で観測されており、そこでは、平均原子間距離よりも小さな波長領域における音速について議論がなされている。De Schepper ら [28] や McGreevy と Mitchel ら [29] は、液体 Ar の音速の強い減衰について議論し、ゼロ音速が存在すると主張している。

ここでは、これまでと同様に、測定によって得られた非弾性散乱スペクトルについて集団励起モードを仮定して (4.22) 式の Lorentz 関数 + DHO 関数 で表されるモデル関数を

適用する。このモデルは、前述の液体 Ar でも適用されていることを付記しておく。

最適化されたモデル関数は、(4.4) 節の Fig.4.10、Fig.4.11 の中に実線で表示したものである。このモデル関数は、 $Q \sim 10, \sim 20 \text{ nm}^{-1}$ において明瞭なピークをもつ。 $Q = 2 - 4 \text{ nm}^{-1}$ のデータについては、得られた非弾性散乱スペクトルがほぼ分解能関数に近いため、信頼できる最適化関数を得るのは困難であった。中間の領域 $Q = 10 - 20 \text{ nm}^{-1}$ のデータについては、線幅はやや広がり、フィッティングが適用可能となる。高い Q の領域 $Q = 37 - 48 \text{ nm}^{-1}$ では、さらに広がったものになる。

4.7.1 分散関係

高密度水銀気体の分散関係を Fig.4.21 に示す。 ω_p (四角印) は Q の高いところまで、超音波音速から外挿される直線 (点線) 上にほぼのる。より詳しく見てみると、 $Q = 10 \text{ nm}^{-1}$ のあたりでは点線から正に分散する。この正の分散は、 $\rho = 3.0 \text{ gcm}^{-3}$ で 27 %、 2.1 gcm^{-3} で 12 %、 1.0 gcm^{-3} で 10 % となる。このふるまいは、液体中で観測される正の分散 [31] と類似している。 $Q = 20 \text{ nm}^{-1}$ のあたりは、静的構造因子 $S(Q)$ (黒丸) が最大値をとる Q_m に相当し、ここでは逆に点線から負に分散する。 $\omega_p(Q)$ はわずかであるが Q に依存した振動特性をもっている。

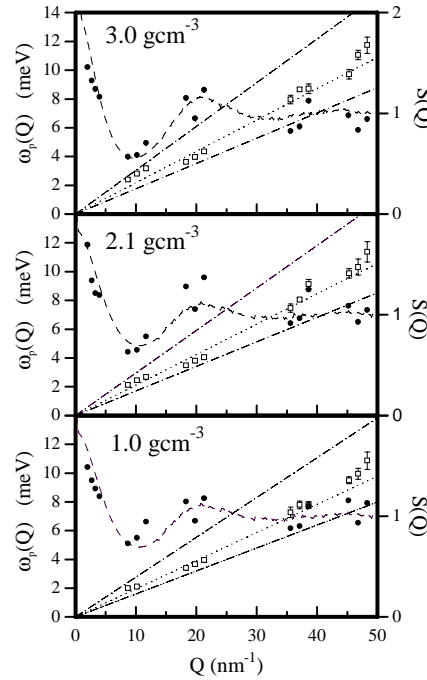


Fig. 4.21 高密度気体水銀の $(\omega - Q)$ 分散関係

($\rho = 3.0, 2.1, 1.0 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 0.52, 0.36, 0.17$)。流速密度相関関数が最大値をとるエネルギー ω_p を波数移行量 Q に対して表示 (四角印)。点線は、超音波実験の音速 [11, 30] から見積られるエネルギーを外挿したもので低波数極限 ($Q \rightarrow 0$) を意味する。一点鎖線、二点鎖線のエネルギーは、それぞれ理想気体における振動数の上限 $\omega_L^{i.g.}$ と下限値 ω_0 を示す。破線は静的構造因子 $S(Q)$ [27]、黒丸は実験から見積られる $S(Q)$ (原子散乱因子と偏光因子で補正) を示す。

4.7.2 有効音速度

この振動特性を別の視点から見るために、有効音速度 $v_p(Q) = \omega_p(Q)/Q$ を Fig.4.22 (四角印) に示す。Fig.4.22 には、波数 Q 依存の断熱音速度 (赤い実線)

$$v_s(Q) = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m S(Q)}} \quad (4.31)$$

を共に示してある。ここで、 m は粒子の質量で、 $\gamma (= c_p/c_v)$ は比熱比である。ここで、簡略化して $\gamma(Q)$ の Q 依存性については考慮しないことにし、 $v_s(Q)$ が $v_p(Q)$ にフィットするように γ を選ぶことにする。この場合、 γ を $1.4 \sim 1.5$ に選ぶと $Q = 40 \text{ nm}^{-1}$ までよく一致する。 $\gamma = 5/3$ は理想気体の単原子分子、 $\gamma = 1.4$ は 2 原子分子であることから、測定した高密度水銀気体では、単原子よりも 2 原子分子に近い値を示している。これは、高密度気体における 2 原子モードの存在を示唆していると考えられることもできる。

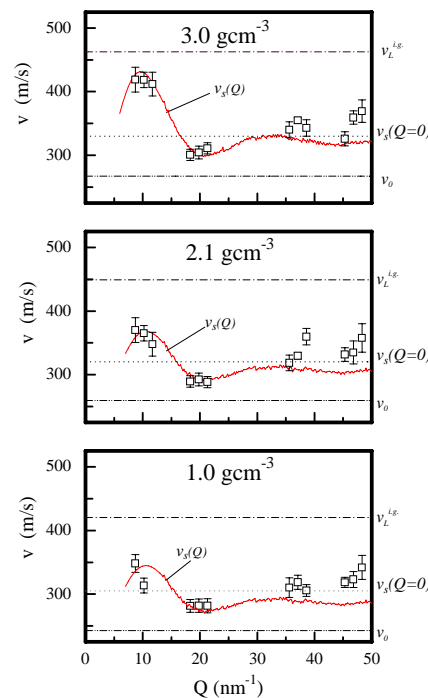


Fig. 4.22 高密度気体水銀の有効音速度 $v_p = \omega_p/Q$ ($\rho = 3 - 1 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 0.52 - 0.17$) 有効音速度 ω_p/Q を四角印、超音波実験 [11,30] から見積られる音速を点線で表示、理想気体の上限音速度 $v_L^{i.g.}$ を一点鎖線、等温速度 v_0 を二点鎖線、波数依存断熱音速度 $v_s(Q)$ (比熱比 $\gamma \sim 1.4$ として) を赤の実線で表示。

4.8 密度依存有効二体ポテンシャル

なぜ、金属 非金属転移が生じる $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ 近傍と一致して音速の異常、もしくは振動数の異常が観測されるのか？ ここで観測される異常は、融点近傍で観測されるような分散とは明らかに様相が異なる。ここで、理論的に導かれる振動数の極限について検討することは、励起エネルギーの物理的意味を考える上で非常に有用であると考えられる。

ところで、金属と非金属ではイオン間相互作用に大きな違いがある。例えばアルゴンを想像してみれば良く分かるように、低温の液体アルゴンであっても、超臨界流体アルゴンにしる、気体アルゴンにしる、二体ポテンシャルは細かい点を除いて一定である。それとは反対に、伝導性流体では伝導電子が大きく関与しており、伝導性流体が置かれた温度や圧力などの熱力学的状態によって有効二体ポテンシャルが大きく異なるであろうことは容易に推察できる。この点にこそ伝導性流体の研究意義があるといつてよいのであるが、金属領域、非金属領域、またその中間領域でイオン間相互作用が大きく変わることを考慮しなければならない点は事柄を難しくしている。

本節では、密度に依存した有効二体ポテンシャルから、いくつかの振動数を導き出し、それらの密度依存性について議論する。

4.8.1 密度依存有効二体ポテンシャル $\phi(r, \rho)$

有効二体ポテンシャルはX線非弾性散乱とは独立に求められる。ここでは、X線回折・X線小角散乱実験で得られた静的構造研究の結果を利用し、MD シミュレーションにより数値実験的に得られたポテンシャル曲線 $\phi(r, \rho)$ [32] (Fig.4.23)を用いて議論を進めていく。

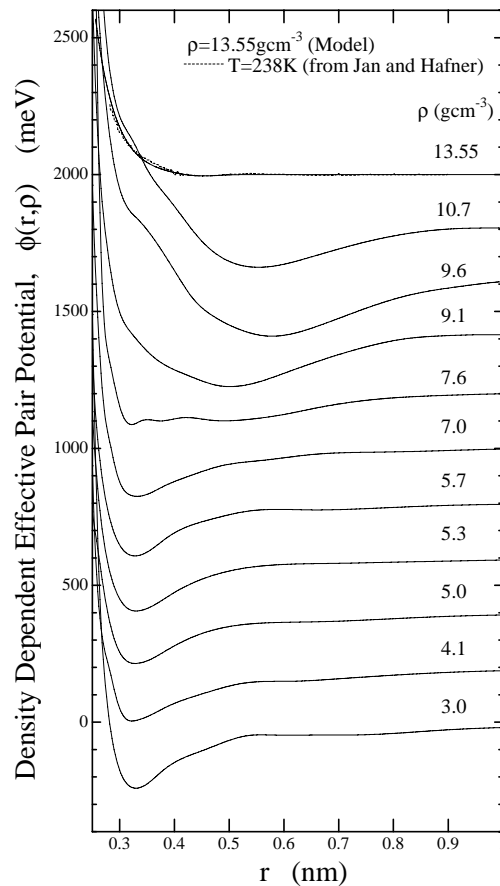


Fig. 4.23 MD シミュレーションより導出された流体水銀の密度依存有効二体ポテンシャルモデル [32]
密度依存有効二体ポテンシャル $\phi(r, \rho)$ は視認性を上げるため、200 meV づつシフトさせ表示した。 $\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$ については、Jank と Hafner [33] による融点近傍 ($T = 238\text{K}$, 13.60 gcm^{-3}) の有効二体ポテンシャル (点線) に近いと仮定し、これに近似するよう解析的にモデルポテンシャルを作成した。

4.8.2 Einstein 振動数 Ω_0

上述のモデルポテンシャルを用いていくつかの物理変数を計算し、実験の解析結果と比較して議論する。はじめに Einstein 振動数 Ω_0 とその密度依存性について述べる。 Ω_0^2 は理論的に次の式で表される。

$$\Omega_0^2 = \frac{\rho}{3m} \int \nabla^2 \phi(r) g(r) d\mathbf{r} \quad (4.32)$$

ここで、 ρ ：密度、 m ：原子量、 $\phi(r)(= \phi(r, \rho))$ ：密度依存有効二体間ポテンシャル、 $g(r)$ ：二体分布関数である。この物理量は、理論的には一原子に作用する平均の力の 2 乗 (mean squared force or effective restoring force) で、 Q に依存しない一原子あたりの局在した振動モードをあらわす。被積分関数の中身はポテンシャルの空間微分 $\nabla^2 \phi(r)$ が、有効二体間の感じる力を表しており、これに原子の存在確率を与える $g(r)$ で重み付けをおこなって、振動数 (エネルギー) の 2 乗の大きさを表現したものである。等方性のポテンシャルを仮定すると、 Ω_0^2 は次のように書けるⁱ⁾。

$$\Omega_0^2 = \frac{4\pi n}{3m} \int_0^\infty dr r^2 g(r) \left[\phi''(r) + \frac{2\phi'(r)}{r} \right] \quad (4.33)$$

ここで n ：数密度をあらわす。この式は後述するように、液体や流体における粘弾性項と深く関係しており、動粘度、粘性などの輸送係数の起源を検討する上での重要な物理量であり、異常分散との関係について有用な情報を与えると期待される。Fig.4.24 は、前述の文献 [32] で用いられた $\phi(r)$ 、静的構造研究から得られた $g(r)$ を用いて計算した Ω_0 およびその計算過程で現れる諸関数を示す。Fig.4.24 (e) は原子に作用する力の強度分布であり、その空間積分が Ω_0^2 を与える。直ぐに分かるように、それは $g(r)$ 第一ピークの r 位置 (ポテンシャル斥力の立ち上がり) に集中しており、最近接原子距離での振動が主になっている。Fig.4.25 に Ω_0 の計算結果を示す。全体的には、低密度化に対して Ω_0 は減少する傾向にある。この点に関しては自然であるが、その傾向とは別に、 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ 近傍で最大値をとるという結果が得られた。このことは、金属 非金属転移に際して局在振動の振動数が大きくなるということを意味するものであり非常に興味深い結果である^{j)}。

4.8.3 規格化された 4 次の振動数モーメント $\omega_L(Q)$

系の振動は熱振動や散逸とカップルして生じるため、 Ω_0 だけで、系の本来の振動を記述できない。実際、 Ω_0 は Q に依存しない平均化された振動エネルギーを表すものであり、 Q に依存する振動数を考えるには、4 次の振動数モーメントを導入する必要がある。規格化された 4 次の振動数モーメント $\omega_L(Q)$ は、振動数の上限値を表す。 $\omega_L(Q)$ は、理論的には、次式のように表される。

$$\omega_L(Q) = 3Q^2 v_0^2 + \Omega_0^2 - \Omega_Q^2 \quad (4.34)$$

ⁱ⁾ Ω_0^2 は被積分関数の第一項で主に決まり、第二項の寄与は第一項に対して 10 % 以下である。

^{j)} また、規格化された速度相関関数 $\Psi(t)$ の短時間でふるまいは、 $\Psi(t) \equiv \frac{\langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}_i^2(0) \rangle} = 1 - \Omega_0^2 \frac{t^2}{2} + \dots$ と記述できる。この近似がよく成り立つのは希薄気体であるが、金属 非金属転移領域においても速度相関関数が非常に早く減衰する可能性があることは十分期待される。

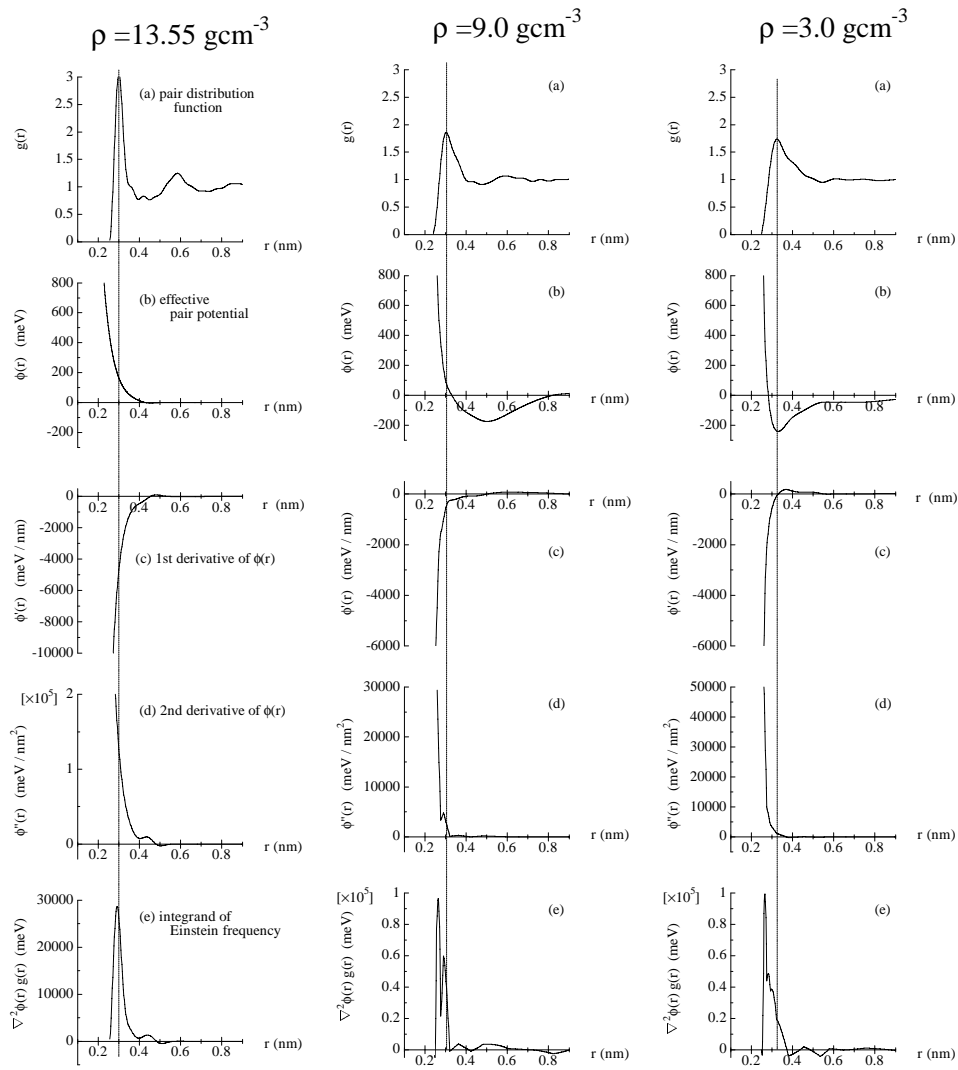


Fig. 4.24 Einstein 振動数計算過程で現れる種々の関数 ($\rho = 13.55, 9.0, 3.0 \text{ gcm}^{-3}$) (a) 二体分布関数 $g(r)$, (b) MD シミュレーションより導出された有効二体ポテンシャル $\phi(r)$, (c) $\phi(r)$ の一階微分、(d) $\phi(r)$ の二階微分 (e) Einstein 振動数の被積分関数 $\nabla^2 \phi(r)g(r) = 4\pi r^2 g(r) \left[\frac{2\phi'(r)}{r} + \phi''(r) \right]$

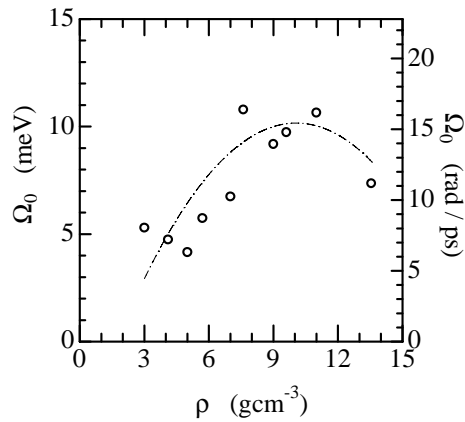


Fig. 4.25 流体水銀の Einstein 振動数 Ω_0 の密度依存性

第一項は、束縛されない自由粒子 (free streaming) の熱運動を表す。ここで、 $v_0 = \sqrt{k_B T/m}$ は平均の熱速度 (thermal velocity) である。第二項は、既に述べた Einstein 振動数であり、物理的な意味としてはポテンシャルに応じた平均した局在振動を表す。第三項は、 Q に依存し、次式のように振動の縦 (longitudinal) 成分を表す。

$$\Omega_Q^2 = \frac{n}{m} \int d\mathbf{r} \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial z^2} \exp(-iQz) g(r) \quad (4.35)$$

等方性のポテンシャルを仮定すれば、 Ω_Q^2 は近似式を用いて次のように表される。

$$\begin{aligned} \Omega_Q^2 &= \frac{4\pi n}{3m} \int_0^\infty dr g(r) r^2 \left[\phi''(r) \{j_0(Qr) - 2j_2(Qr)\} + \frac{2\phi'(r)}{r} \{j_0(Qr) + j_2(Qr)\} \right] \\ &\simeq \Omega_0^2 [j_0(Qr_0) - 2j_2(Qr_0)] \end{aligned} \quad (4.36)$$

ここで、 j_0 、 j_2 は、0 次、2 次の球 Bessel 関数である。近似式は、被積分関数をデルタ関数ととることによって得られる。 r_0 は、 $g(r)r^2\phi''(r)$ のピーク位置で決まるが、一般的には $g(r)$ の第一ピークとほぼ等しい。本解析では後者を用いた。

$\omega_L(Q)$ の計算結果を Fig.4.26 に示す。 $\omega_L(Q)$ の結果は、次節の記憶関数を用いた解析の際に既知パラメータとして用いる。

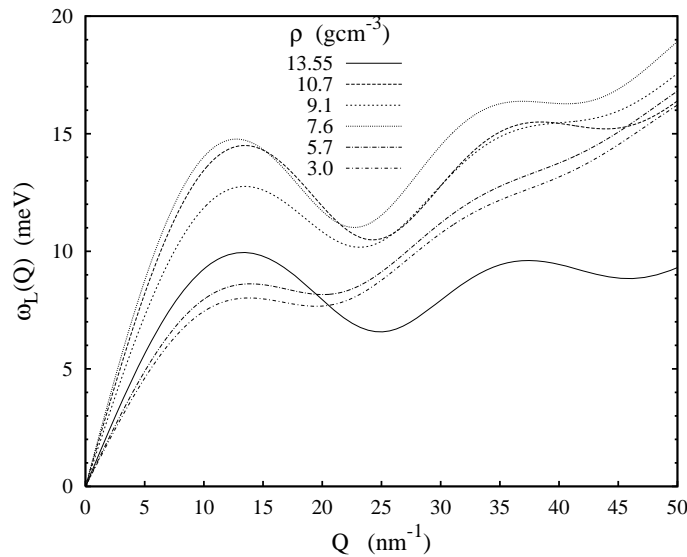


Fig. 4.26 流体水銀の規格化された 4 次の振動数モーメント $\omega_L(Q)$ の密度依存性

4.9 緩和関数モデルによる解析

4.9.1 記憶関数を用いた解析

本節では、緩和関数を用いた集団励起現象のより詳細な検討をおこなう。記憶関数を用いた一般化された Langevin 方程式によるアプローチはそれを可能にする一つの手段である。理論的背景については 附録 D に詳述したので、ここでは簡略化した説明をおこなう。まず、中間相関関数 $F(Q, t)$ に注目する。 $F(Q, t)$ は密度に関する規格化された時間相関関数で次のように定義される。

$$F(Q, t) = \frac{\langle \delta n^*(Q, 0) \delta n(Q, t) \rangle}{\langle \delta n^*(Q, 0) \delta n(Q, 0) \rangle} \quad (4.37)$$

ここで $\delta n(Q, t)$ は、数密度 $n(r, t)$ のミクロスコピックなゆらぎである。

$F(Q, t)$ の一般化された Langevin 方程式は、時間で表示した記憶関数 $K_L(Q, t)$ (添字 L は縦成分 (longitudinal component) をあらわす) を用いて次のように記述される。

$$\ddot{F}(Q, t) + \langle \omega_0^2(Q) \rangle F(Q, t) + \int_0^t K_L(Q, t - t') \dot{F}(Q, t') dt' = 0 \quad (4.38)$$

ここで $\langle \omega_0^2(Q) \rangle$ は規格化された二次の振動数モーメントで、 $\langle \omega_0^2(Q) \rangle = c_0^2 Q^2$ 、 $c_0 = \sqrt{k_B T / m S(Q)}$ (isothermal sound velocity) である。

この理論的枠組みの中では、動的構造因子 $S(Q, \omega)$ は中間相関関数 $F(Q, t)$ のラプラス変換として $S(Q, \omega) = \pi^{-1} \text{Re} [\tilde{F}(Q, z = i\omega)]$ とあらわせる。 $\tilde{F}(Q, z)$ は、二次の記憶関数 $\tilde{K}_L(Q, z)$ を用いて次のように表記される。

$$\tilde{F}(Q, z) = \frac{S(Q)}{z + \frac{\langle \omega_0^2(Q) \rangle}{z + \tilde{K}_L(Q, z)}} \quad (4.39)$$

代数計算の結果、動的構造因子は最終的に次式であらわされる。

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{\pi^{-1} \langle \omega_0^2(Q) \rangle \tilde{K}_L'(Q, \omega)}{\left[\omega^2 - \langle \omega_0^2(Q) \rangle - \omega \tilde{K}_L''(Q, \omega) \right]^2 + \left[\omega \tilde{K}_L'(Q, \omega) \right]^2} \quad (4.40)$$

$$\tilde{K}_L(Q, \omega) = \tilde{K}_L'(Q, \omega) - i \tilde{K}_L''(Q, \omega) \quad (4.41)$$

ここで、 $\tilde{K}_L'(Q, \omega)$ 、 $\tilde{K}_L''(Q, \omega)$ は、エネルギーで表示した記憶関数 $\tilde{K}_L(Q, z = i\omega)$ の実数部と虚数部で、それぞれ記憶の減衰項 (damping term) と伝播項 (streaming term) に相当する。本節で用いる記憶関数モデルは、第 1 項 ($K_L^{(v)}(Q, t)$) に、粘弾性緩和 (構造緩和) (viscous relaxation) による密度ゆらぎ、第 2 項 ($K_L^{(th)}(Q, t)$) に、熱散逸緩和 (thermal (entropy) relaxation) による密度ゆらぎ、この 2 つの緩和で系の密度ゆらぎが表現できるものとする。両緩和ともそれぞれ、単一緩和時間 τ_v と τ_{th} による指数関数的減衰をするものとする。この場合、時間で表示した記憶関数 $K_L(Q, t)$ は次式のように記述できる。

$$\begin{aligned} K_L(Q, t) &= K_L^{(v)}(Q, t) + K_L^{(th)}(Q, t) \\ &= [\omega_L^2(Q) - \gamma(Q) \langle \omega_0^2 \rangle] \exp(-t/\tau_v(Q)) + (\gamma(Q) - 1) \langle \omega_0^2 \rangle \exp(-t/\tau_{th}(Q)) \end{aligned} \quad (4.42)$$

ここで、上式は $S(Q, \omega)$ の 4 次までのすべての振動数モーメントを含んでいる。また、 Q 依存性をもつパラメータ、 $\gamma(Q)$ 、 $\tau_v(Q)$ 、 $\tau_{th}(Q)$ を導入することによって流体力学の理論を有限の Q まで拡張している。 $\gamma(Q)$ は $Q \rightarrow 0$ の極限において、実験により求められるマクロスコピックな比熱比 (specific heat ratio) $\gamma(Q \rightarrow 0) = \gamma$ と一致する。 $D_{th}(Q)$ を Q 依存熱拡散率 (Q dependent thermal diffusivity) と定義すると、 $\tau_{th}(Q) = 1/(\gamma D_{th}(Q)Q^2)$ の関係があり、 $Q \rightarrow 0$ の極限において実験により求められるマクロスコピックな熱拡散率 (thermal diffusivity) $D_{th}(Q \rightarrow 0) = D_{th}$ に一致する。第 1 項の粘弾性緩和時間が短い場合、つまり記憶時間が非常に短く、遅延応答を無視できる場合は、指数関数はデルタ関数で代用でき、 $[\omega_L^2(Q) - \gamma(Q)\langle\omega_0^2\rangle]\delta(t)$ と書ける (一般化された Langevin 方程式における Damped Harmonic Oscillator、DHO モデル)。また、(4.42) 式 第 2 項は、熱ゆらぎが無視できる系については、 $\gamma \simeq 1$ とおける。したがって、(4.42) 式の記憶モデルは、 $\gamma = 1$ ととればそのまま熱の介入が無視できるとされる粘弾性モデル (viscoelastic model) の表式をとる。

パラメータのうち、 $\omega_L^2(Q)$ 、 $\langle\omega_0^2(Q)\rangle$ は既知パラメータとして固定した。すなわち、規格化された 4 次の振動数モーメントの 2 乗 $\omega_L^2(Q)$ は、既に述べた前節の計算結果を使用、規格化された 2 次の振動数モーメントの 2 乗 $\langle\omega_0^2(Q)\rangle = k_B T Q^2 / (m S(Q))$ は、静的構造研究の結果から得られた $S(Q)$ を利用し、フリーパラメータの数を減らした。最終的には、 $\gamma(Q)$ 、 $\tau_v(Q)$ 、 $\tau_{th}(Q)$ をフリーパラメータとし、実験から得られたスペクトルにフィットさせた。ここまでフリーパラメータの数を 3 つまで絞ったが、 $\gamma(Q)$ に関しては他のパラメータとの相関が非常に大きいため、必ずしも安定して求まらない。そこで、 $\gamma(Q)$ は不確定性残るのを認めつつ固定した。パラメータの誤差が大きい場合、物理的な意味が曖昧になるという考え方は統計上自然であるが、本解析では、誤差の大きさについてはひとまずおいて、その中でパラメータが示す結果について議論するという方針をとる。したがって、パラメータは全てが一義的に求められたものではなく、既に述べたようにある制限の中で選択されたものである。しかし、これはより詳しい解析へ向けた一つの試みであることをここで強調しておく。

(4.40) 式を用いて 動的構造因子 $S(Q, \omega)$ を得るには、時間表示された記憶関数 ((4.42) 式) をエネルギー表示する必要がある。記憶関数のエネルギー表示である (4.41) 式の実数部と虚数部は、それぞれ次のように書ける。

$$\tilde{K}'_L(Q, \omega) = \frac{[\omega_L^2(Q) - \gamma(Q)\langle\omega_0^2(Q)\rangle](1/\tau_v(Q))}{\omega^2 + (1/\tau_v(Q))^2} + \frac{(\gamma(Q) - 1)\langle\omega_0^2(Q)\rangle(1/\tau_{th}(Q))}{\omega^2 + (1/\tau_{th}(Q))^2} \quad (4.43)$$

$$\tilde{K}''_L(Q, \omega) = \omega \left[\frac{\omega_L^2(Q) - \gamma(Q)\langle\omega_0^2(Q)\rangle}{\omega^2 + (1/\tau_v(Q))^2} + \frac{(\gamma(Q) - 1)\langle\omega_0^2(Q)\rangle}{\omega^2 + (1/\tau_{th}(Q))^2} \right] \quad (4.44)$$

(4.43) 式、(4.44) 式を (4.40) 式に代入することによって、数個のフリーパラメータで構成される動的構造因子が完成される^{k)}。

パラメータの最適化手法 (固定したパラメータを除く) については、(4.3) 節で述べた方法をとる。本節における解析で最適化されたパラメータを Fig.4.27、Fig.4.28 に示す。6 つの密度 ($\rho = 13.55, 11.0, 9.0, 7.6, 5.8, 3.0 \text{ gcm}^{-3}$) を選択して表示した。これらの密度

^{k)} このモデル関数はピーク振動数や音速が多少高く見積もられることがある。将来、より精度の高い測定が可能になった際、励起エネルギーや音速が、若干小さく見積もられることはあり得る。但し、本節と次節において議論する異常が根本的に無くなるということはある得ない。

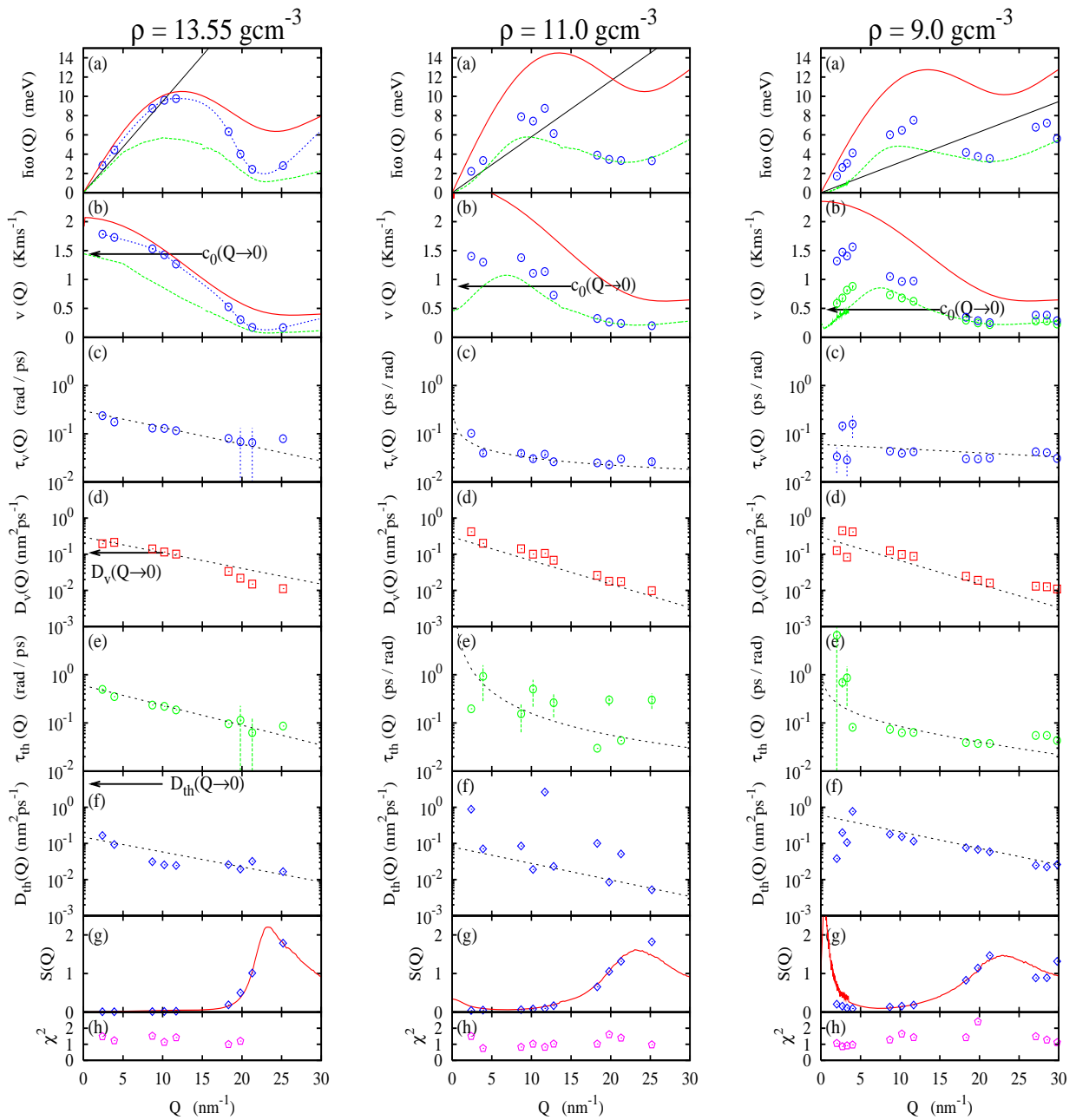


Fig. 4.27 記憶関数を取り入れた、拡張された流体力学モデルにより導出された輸送係数 ($\rho = 13.55, 11.0, 9.0 \text{ gcm}^{-3}$) (a) エネルギー分散 $\omega_p(Q)$:丸印、 $\omega_L(Q)$:赤線、 $\omega_0(Q)$:緑線、マクロな音速からの外挿値:黒実線、(b) 波数に依存した有効音速度 $v_p(Q)$:丸印、 $c_L(Q)$:赤線、 $c_0(Q)$:緑線、マクロな音速からの外挿値 $c_0(Q \rightarrow 0)$:黒矢印、(c) 粘弾性緩和時間 $\tau_v(Q)$ 、ガイド線:点線、(d) 動粘度 $D_v(Q)$ 、ガイド線:点線 (e) 熱的緩和時間 $\tau_{th}(Q)$ 、ガイド線:点線、(f) 熱拡散係数 $D_{th}(Q)$ 、ガイド線:点線、(g) モデル関数の規格化 2 次振動数モーメントより見積もられる $S(Q)$:菱形、X線回折、小角散乱実験より求めた $S(Q)$:赤線、(h) モデル関数最適化における最小自乗値 $\chi^2(Q)$

はいずれも、 $\omega_L(Q)$ を計算した密度と等しいかもしくはそれに極めて近い条件をもつ。結果は、各密度毎に Q に対して表示した ($Q < 30 \text{ nm}^{-1}$)。

Fig.4.27、Fig.4.28 におけるそれぞれのパラメータは、上から順に、(a) エネルギー分散 $\omega_p(Q)$ 、4 次の振動数モーメント $\omega_L(Q)$ 、2 次の振動数モーメント $\omega_0(Q)$ (meV)、(b) 波数に依存した有効音速度 $v_p(Q)$ 、上限音速度 $c_L(Q) = \omega_L(Q)/Q$ 、下限音速度 $c_0(Q) = \omega_0(Q)/Q$

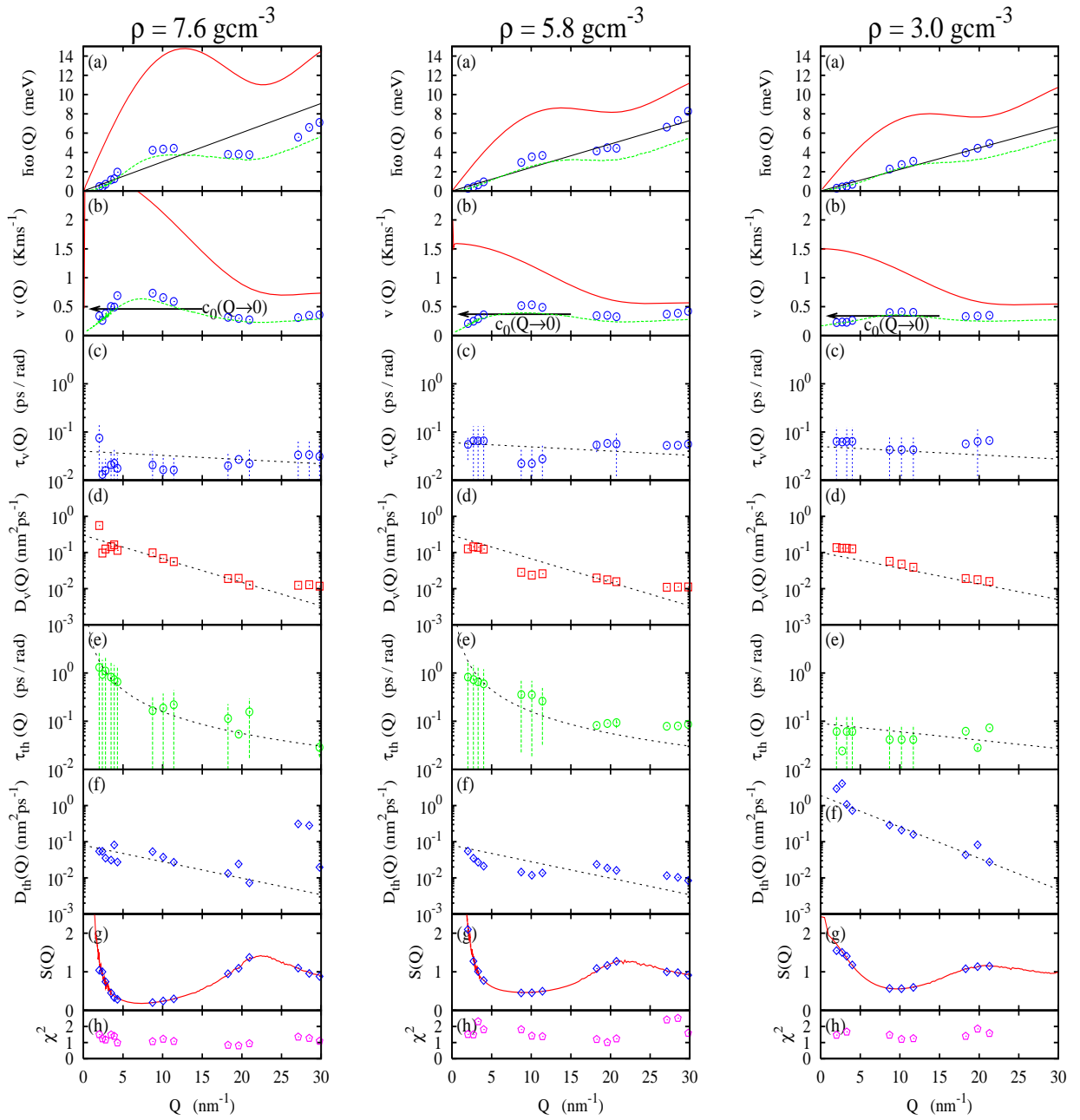


Fig. 4.28 記憶関数を取り入れた、拡張された流体力学モデルにより導出された輸送係数 ($\rho = 7.6, 5.8, 3.0 \text{ gcm}^{-3}$) (a) エネルギー分散 $\omega_p(Q)$:丸印、 $\omega_L(Q)$:赤線、 $\omega_0(Q)$:緑線、マクロな音速からの外挿値:黒実線、(b) 波数に依存した有効音速度 $v_p(Q)$:丸印、 $c_L(Q)$:赤線、 $c_0(Q)$:緑線、マクロな音速からの外挿値 $c_0(Q \rightarrow 0)$:黒矢印、(c) 粘弾性緩和時間 $\tau_v(Q)$ 、ガイド線:点線、(d) 動粘度 $D_v(Q)$ 、ガイド線:点線 (e) 熱的緩和時間 $\tau_{th}(Q)$ 、ガイド線:点線、(f) 熱拡散係数 $D_{th}(Q)$ 、ガイド線:点線、(g) モデル関数の規格化 2 次振動数モーメントより見積もられる $S(Q)$:菱形、X線回折、小角散乱実験より求めた $S(Q)$:赤線、(h) モデル関数最適化における最小自乗値 $\chi^2(Q)$

(m/s)、(c) 粘弾性緩和時間 $\tau_v(Q)$ (ps/rad)、(d) 動粘性係数 $D_v(Q)$ ($\text{nm}^2 \text{ps}^{-1}$)、(e) 熱的緩和時間 $\tau_{th}(Q)$ (ps/rad)、(f) 熱拡散係数 $D_{th}(Q)$ ($\text{nm}^2 \text{ps}^{-1}$)、(g) モデル関数の規格化 2 次振動数モーメントより見積もられる $S(Q)$ 、(h) モデル関数最適化における最小自乗値 $\chi^2(Q)$ 。

ここで、緩和時間以外の 2 つの輸送係数について、本節における定義および捕捉説明を

おこなう。

初めに、動粘性係数 $D_V(Q)$ について説明する。まず、記憶関数の式 (4.42) 式 第 1 項について、 $t = 0$ とおいたものを次式のように粘弾性緩和の強さ (viscoelastic relaxation strength) $\Delta^2(Q)$ と定義する。

$$\Delta^2(Q) = [\omega_L^2(Q) - \gamma(Q) \langle \omega_0^2(Q) \rangle] \quad (4.45)$$

粘性応答の大きさは、粘性の遅延応答 (delayed response of longitudinal viscosity) により、時間に対して時々刻々と変化している。途中の計算は省略するが、ここで、記憶関数 $K_L(Q, t)$ の記憶時間全体にわたる粘弾性緩和の寄与を調べるために、動粘性係数 (dynamical viscosity) $D_V(Q)$ という物理量を次のように定義する。

$$D_V(Q) = \frac{\Delta^2(Q) \int_0^\infty \exp(-t/\tau_v(Q)) dt}{Q^2} = \frac{\Delta^2(Q) \tau_v(Q)}{Q^2} \quad (4.46)$$

この動粘性係数 $D_V(Q)$ は、粘性係数 (longitudinal viscosity) $\eta_\ell(Q)$ を平均密度 ρ で割ることによっても求めることができる。すなわち、 $D_V(Q)$ は $\eta_\ell(Q)$ と次のような関係がある。

$$\eta_\ell(Q) = D_V(Q) \cdot \rho \quad (4.47)$$

次に、(4.42) 式 第 2 項の緩和時間 $\tau_{th}(Q)$ から見積もられる熱拡散係数 $D_{th}(Q)$ について述べる。既に、 $\tau_{th}(Q)$ と $D_{th}(Q)$ とは、 $1/\tau_{th} = \gamma D_{th} Q^2$ の関係を持つことは述べた。 $D_{th}(Q)$ を本解析では、 Q 依存性をもつとしたが、仮に Q 依存性が無いとするならば、 $D_{th}(Q)$ が長波長極限 $D_{th}(Q \rightarrow 0)$ で代用可能であることになり、パラメータの数を減らすことができる。しかし、微視的輸送係数を巨視的輸送係数で置き換えることは必ずしも適切であるとはいえない。このことについて、簡単に検討をおこなう。ここで、常温常圧の水銀 $\rho = 13.55 \text{ g cm}^{-3}$ を例にとる。流体力学の考え方をそのまま拡張すると、 $D_{th} \equiv \kappa/m\rho_0 c_p$ が得られる。ここで、熱伝導率 $\kappa = 7.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、定圧比熱 $c_p = 184 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、質量密度 $m\rho_0 = 13.55 \text{ g cm}^{-3}$ のように具体的に数値を与えると、 $D_{th} \simeq 4.4 \text{ (nm}^2 \text{ ps}^{-1})$ が求まる。この熱拡散係数の値を用いて常温液体水銀のスペクトル幅 (最大半値幅) を見積もると、 $Q = 2 \text{ nm}^{-1}$ のとき、 $\Delta\omega \sim 18 \text{ (rad ps}^{-1})$ 、 $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ のとき、 $\Delta\omega \sim 70 \text{ (rad ps}^{-1})$ 、 $Q = 10 \text{ nm}^{-1}$ のとき、 $\Delta\omega \sim 440 \text{ (rad ps}^{-1})$ 、となる。ここで、 $\Delta\omega = 2D_{th}Q^2$ という関係式を用いた。これらは meV 単位でそれぞれ 12、46、290 meV となる。したがって、仮に各密度において巨視的な測定による熱伝導度や比熱が判明したとしても、 Q 依存性を無視してもよいと保証できる根拠は見当たらない。これは、簡易モデル関数を利用して最適化関数を求めた際に割り当てた Lorentz 成分のエネルギー幅と照らし合わせても明らかに差は大きく、およそ 2 - 3 桁の違いがある。そのため、単純に Q 依存性を無視して微視的輸送係数を巨視的輸送係数で置き換えることができないことを意味する。そこで、繰り返しになるが、本解析においては、記憶関数 (4.42) 式 第 2 項の減衰関数を $\tau_v(Q)$ という Q 依存パラメータを導入することによって $\exp(-\gamma(Q)D_{th}(Q)Q^2t)$ もしくは $\exp(-t/\tau_v(Q))$ という記憶減衰関数を利用して解析を進める。

Fig.4.29 - Fig.4.31 に、Fig.4.27、Fig.4.28 の各パラメータを用いて再現した動的構造因子 $S(Q, \omega)$ を密度毎にいくつかの Q を選択して示した。ここで、最適化モデル関数 $S(Q, \omega)$ (左列) と共に参考のため中間相関関数 $F(Q, t)/S(Q)$ (右列) を示した。中間相関

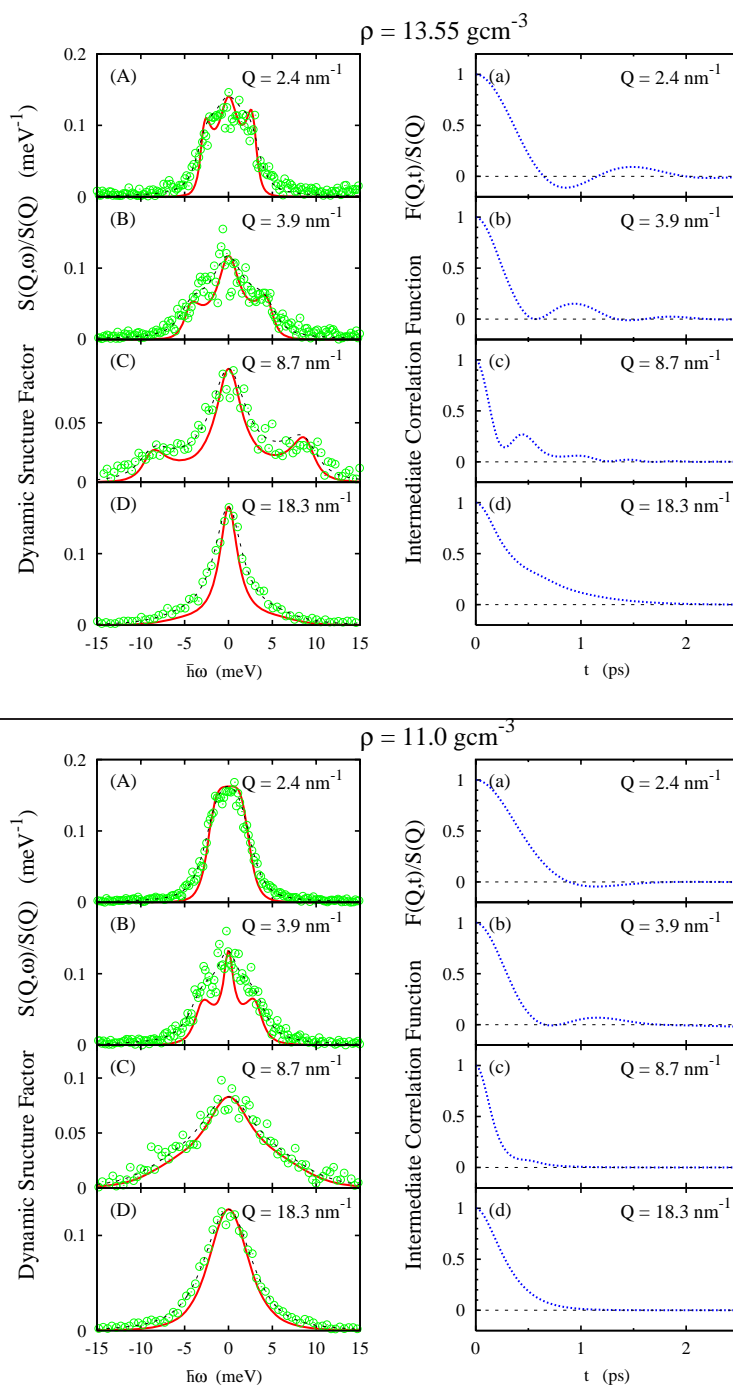


Fig. 4.29 動的構造因子と中間相関関数 ($\rho = 13.55, 11.0 \text{ gcm}^{-3}$)
エネルギー領域 (左列: 動的構造因子 $S(Q, \omega)/S(Q)$) と時間領域 (右列: 中間相関関数 $F(Q, t)/S(Q)$) による表示。円印: バックグラウンド補正後の測定データ、赤実線: 最適化モデル関数 (スケールは任意)、黒点線: 最適化モデル関数に分解能関数を畳み込ませた曲線、青点線: 動的構造因子をフーリエ変換して得られた中間相関関数。

関数 $F(Q, t)/S(Q)$ については、ここで直接議論することはしない。Fig.4.29 - Fig.4.31 から分かるように、Fig.4.27、Fig.4.28 のパラメータは、十分に実験スペクトルを再現するものになっている。次節で議論する縦流速密度相関関数のスペクトルは、全てここで最

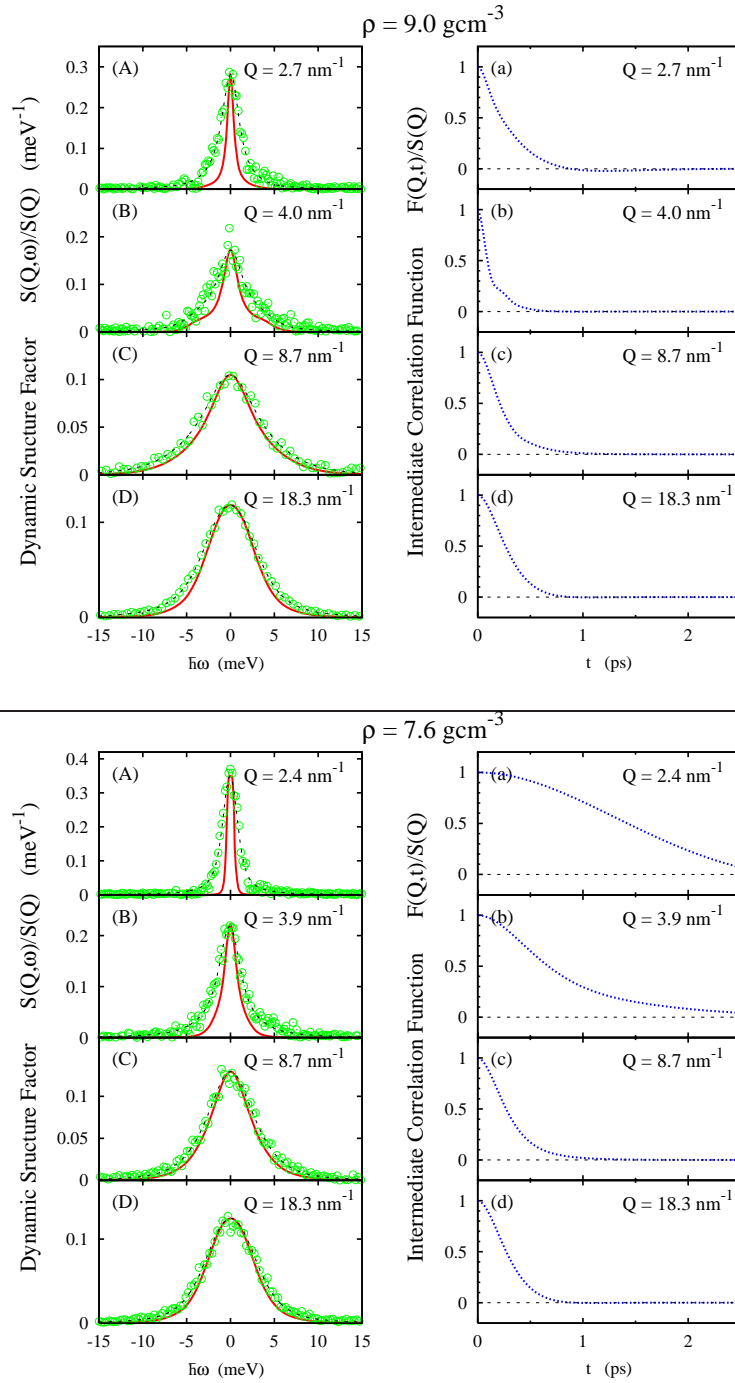


Fig. 4.30 動的構造因子と中間相関関数 ($\rho = 9.0, 7.6 \text{ gcm}^{-3}$)
 エネルギー領域 (左列: 動的構造因子 $S(Q, \omega)/S(Q)$) と時間領域 (右列: 中間相関関数 $F(Q, t)/S(Q)$) による表示. 円印: バックグラウンド補正後の測定データ、赤実線: 最適化モデル関数 (スケールは任意)、黒点線: 最適化モデル関数に分解能関数を畳み込ませた曲線、青点線: 動的構造因子をフーリエ変換して得られた中間相関関数.

適化された動的構造因子 $S(Q, \omega)$ を用いて導出されたものである。

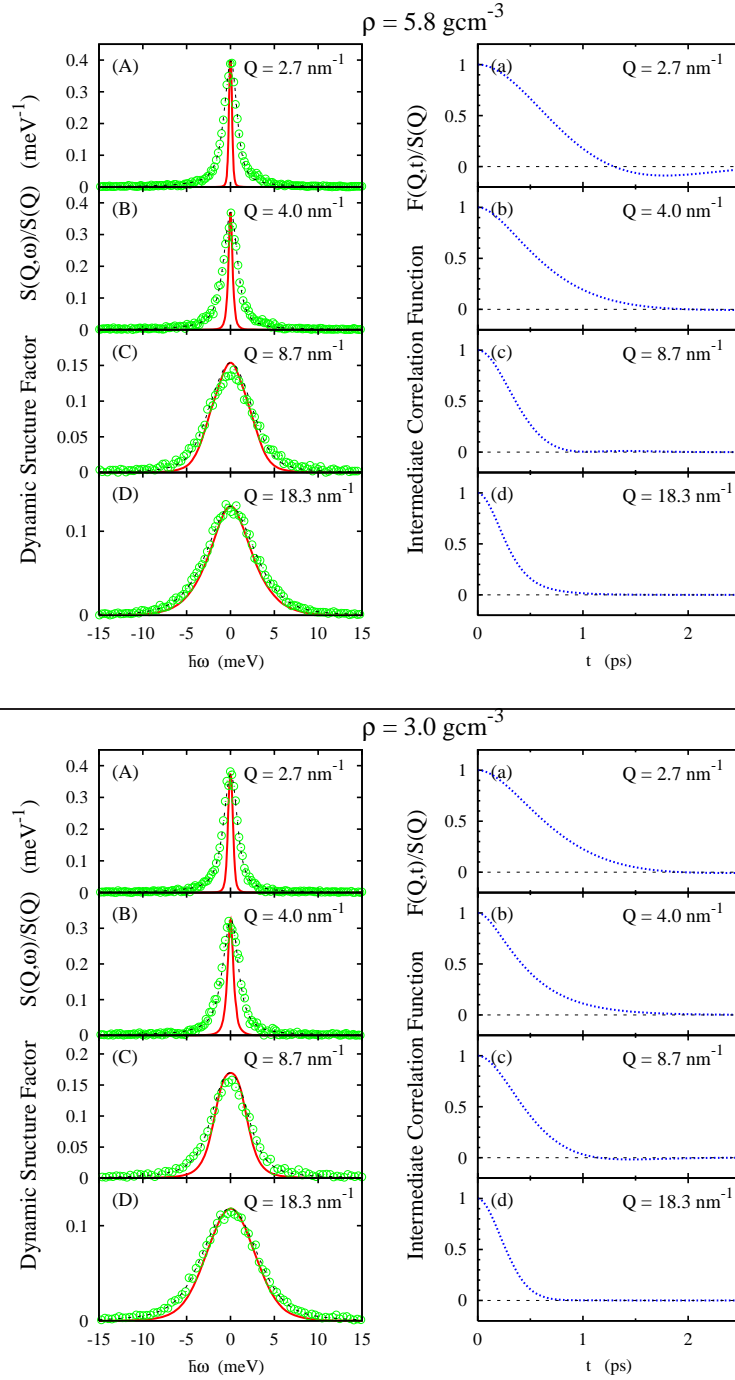


Fig. 4.31 動的構造因子と中間相関関数 ($\rho = 5.8, 3.0 \text{ gcm}^{-3}$)
 エネルギー領域 (左列: 動的構造因子 $S(Q, \omega)/S(Q)$) と時間領域 (右列: 中間相関関数 $F(Q, t)/S(Q)$) による表示. 円印: バックグラウンド補正後の測定データ, 赤実線: 最適化モデル関数 (スケールは任意), 黒点線: 最適化モデル関数に分解能関数を畳み込ませた曲線, 青点線: 動的構造因子をフーリエ変換して得られた中間相関関数.

4.9.2 低 Q 領域における輸送係数と緩和時間

ここでは、前項で得た輸送係数等のパラメータについて、低 Q 領域における密度依存性について議論をおこなう。 Q は、 $Q = 4.0, 8.7 \text{ nm}^{-1}$ の 2 つを選択して議論する。これらは、 $Q \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の第一擬ブリルアン域 (first pseudo-Brillouin zone) を越えて分散関係が負の傾きに転ずる前の Q であり、且つそこではデータの信頼性が高いという理由で、これらの 2 つを選択した。 $Q > 10 \text{ nm}^{-1}$ の Q 依存性についてはここでは詳しく述べず、今後の課題とする。

有効音速度

はじめに、Fig.4.32 (上) に示した有効音速度 $v_p(Q)$ について考える。既に述べたように、金属-非金属転移近傍の有効音速度の異常が確認されているが、ミクロスケールにおける空間依存性については詳細に議論しなかったのでここで詳しく記す。Fig.4.32 (上) を見れば $Q = 4.0 \text{ nm}^{-1}$ 、 8.7 nm^{-1} の 2 つの Q においてどちらも音速の異常を示すが、 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ ではそれらの間に違いのあることがわかる。マクロスコピックな音速 [11,30] との差をプロットしたものが Fig.4.32 (下) であるが、 Q による違いは明らかである。このように、有効音速度は、密度依存性と共に関数 Q 依存性すなわち空間スケール依存性を示すこと

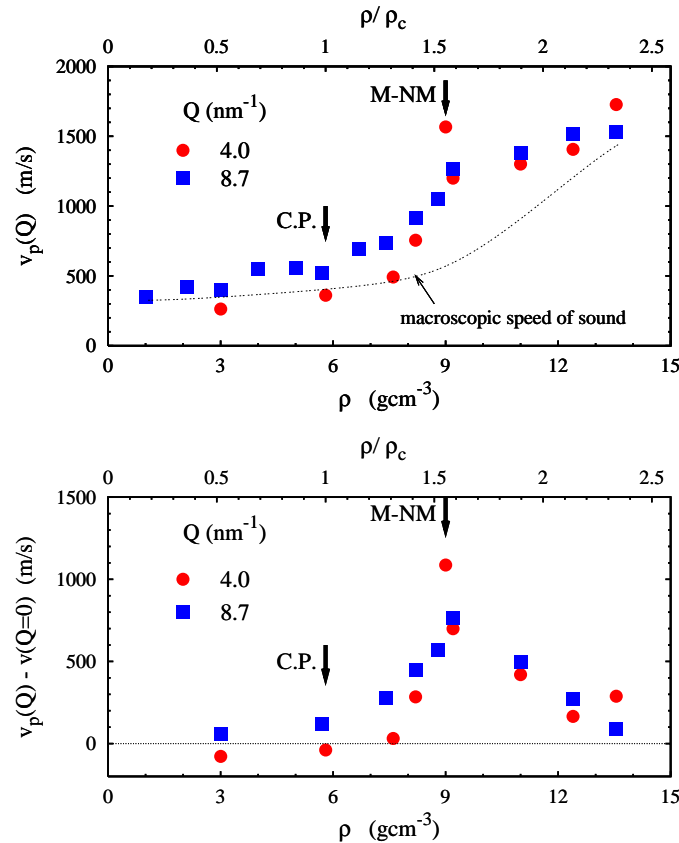


Fig. 4.32 低 Q 領域における有効音速度の密度依存性 (上) とミクロスコピックとマクロスコピックの間の音速のギャップ (下)

が分かった。なぜ、 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ 近傍で巨視的音速に比べて 300 % 近くも速い音速の異常が引き起こされるのか、また、なぜこのような Q 依存性を示すのかその起源について理解する必要がある。それなくしては、金属 非金属転移の本質に迫れないであろう。少なくとも、融点近傍の液体で観測される正の分散を説明するためにしばしば用いられている粘弾性液体 (visco-elastic) から弾性的固体応答 (solid-like) への移行という解釈ではこの音速異常を理解できないと思われる。このことも考慮に入れながら、以下、輸送係数、緩和時間等について詳しく検討をおこなう。

粘弾性緩和時間

次に、粘弾性緩和時間 τ_v について検討する。 $Q = 4.0$ 、 8.7 nm^{-1} 共に臨界密度 ρ_c より低密度では、緩和時間は 0.4 ps/rad 以下となり、かつ一定になる傾向がある。 $Q = 4.0 \text{ nm}^{-1}$ では、金属 非金属転移密度 ρ_{NM} から臨界密度 ρ_c の間で急に粘弾性緩和時間が減少する。 $\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$ から ρ_{NM} では、緩和時間約 1 ps/rad をもつが、一方、 $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ では低密度化と共にすぐに緩和時間が減少し、 ρ_{NM} までに 0.8 から 0.2 ps/rad になり、その後大きな変化はない。ところで、2 つの Q が見ている実空間領域 (波長) はそれぞれ、 $\zeta_1 = 2\pi/Q (= 4.0 \text{ nm}^{-1}) \simeq 15 \text{ \AA}$ 、 $\zeta_2 = 2\pi/Q (= 8.7 \text{ nm}^{-1}) \simeq 7 \text{ \AA}$ に相当する。測定時の Q 分解能は、 $\Delta Q \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ であることを考慮すると、 ζ_1 は ζ_2 の 2 - 3 倍大きい実空間のダイナミクスを捉えていると考えてよい。また、 ζ_2 は、金属 非金属転移における密度ゆらぎの相関長 $\xi = 9 \text{ \AA}$ と同程度もしくはそれよりも若干小さな空間領域を見ていると考えてよい。したがって、 ζ_1 つまり $Q = 4.0 \text{ nm}^{-1}$ のデータは、金属 非金属転移における密度ゆらぎの空間スケールを 2 - 3 個 含んだものとしてみてよい。このことを念頭に入れて Fig.4.33 を見直すと、興味深いことが分かる。すなわち、密度ゆらぎの相関長 ξ と同程度の空間スケールでみる限り異常は見られないが、これとは対照的に、それよりわずかに広い空間スケールでは、低密度化にもかかわらず τ_v は 9 gcm^{-3} あたりまで高密度における緩和時間と同程度の値をとっていることが分かる。これはまぎれもなく、ゆらぎの時間構造が空間スケールのとり方によって左右されることを示している。

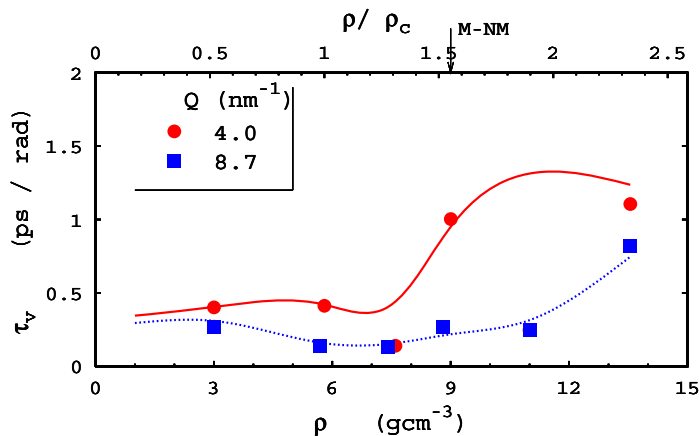


Fig. 4.33 低 Q 領域における粘弾性緩和時間の密度依存性

熱的緩和時間

Fig.4.34 は、熱的緩和時間 τ_{th} について示したものである。熱緩和時間は粘弾性緩和時間よりも長く、 $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ では $\tau_{th} = 1 - 2 \text{ ps/rad}$ をとる。 $Q = 4.0 \text{ nm}^{-1}$ では、それよりも長い時間をとるが、金属 非金属転移領域において極めて小さくなるのが特徴である。これは、金属 非金属転移領域では、他の密度に比べて熱散逸運動が減少していることを意味する。

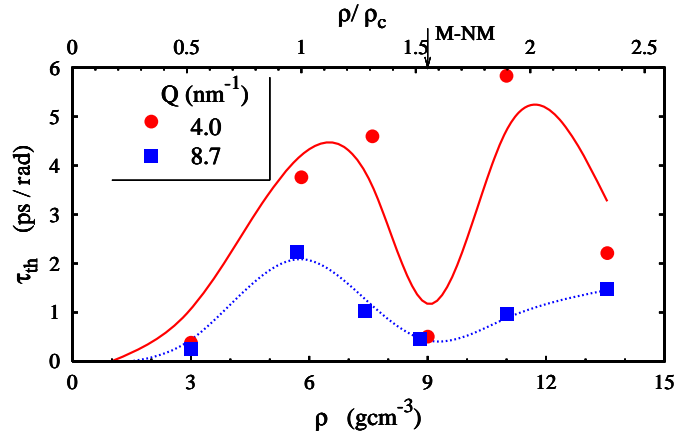


Fig. 4.34 低 Q 領域における熱的緩和時間の密度依存性

動粘性係数

次に、動粘性係数 (dynamical viscosity) D_v について検討をおこなう。物質輸送において質量の流れが重要であるが、粘度を密度で割ったものが動粘度である。広い空間スケール ($Q = 4.0 \text{ nm}^{-1}$) でみた動粘度は、金属 非金属転移 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ で異常に高くなる。一方、 $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ では、 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ からむしろ減少を始める。

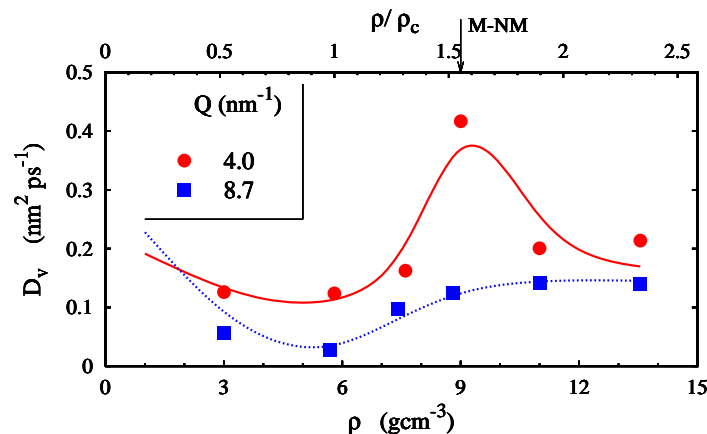


Fig. 4.35 低 Q 領域における動粘係数の密度依存性

粘性係数

次に、粘性係数 (longitudinal viscosity) η_ℓ についてプロットしたものを Fig.4.36 に示す。粘性係数は、物質輸送において動粘度に平均密度を掛けたもの、つまり $D_V(Q) \cdot \rho$ で定義できる¹⁾。 $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ では臨界密度までほぼ単調な減少を示すが、 $Q = 4.0 \text{ nm}^{-1}$ ではやはり異常を示し、 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ で粘性係数が異常に大きな値をとる。このことは、Einstein 振動数 Ω_0 が $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ において高くなることと一致している。したがって、有効音速度 v_p の異常は、粘性係数 η_ℓ の高まりによるもので、このことが、微視的空間尺度で見たときの水銀の金属 非金属転移特有の現象といってよい。粘性係数の異常は、金属 非金属転移における密度ゆらぎの相関長 ξ 程度の空間では現れないが、 ξ が 2、3 入るような少し広い空間スケールでの集団運動になると、その異常が現れる。

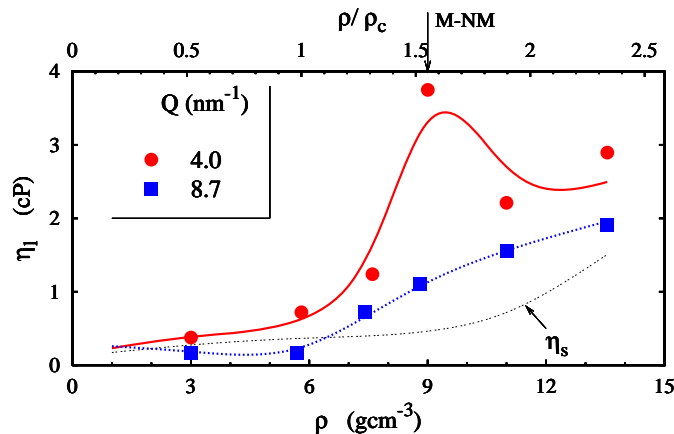


Fig. 4.36 低 Q 領域における粘性係数の密度依存性

X線非弾性散乱で見積もられる粘性係数 (longitudinal viscosity) をセンチポアズ (cP) 単位で表示。点線は、ずり粘性 (shear viscosity) η_s [34-39]。 $\eta_\ell(Q) = \frac{4}{3}\eta_s(Q) + \eta_b(Q)$ の関係から金属 非金属転移における粘性係数 η_ℓ の増大は大部分が体積粘性係数 (bulk viscosity) η_b の増大によるものである。 $Q = 4.0, 8.7 \text{ nm}^{-1}$ について表示。赤実線、青点線は指標線。

ところで、流体力学の理論に従えば、粘性は流体の変形様式によって伸び粘性、ずり粘性、体積粘性に分類される。一般化された Langevin 方程式から得られる粘性係数 (η_ℓ : longitudinal viscosity) には、ずり粘性係数 (η_s : shear viscosity) と体積粘性係数 (η_b : bulk viscosity) の 2 つの粘性係数が含まれ、それらの間には

$$\eta_\ell(Q) = \frac{4}{3}\eta_s(Q) + \eta_b(Q) \quad (4.48)$$

の関係式が成り立つ。Fig.4.36 の黒点線は、計算および実験結果によって得られたずり粘性係数 η_s [34-39] を示したものである。いま、 $\eta_s(Q)$ の Q 依存性をひとまず考えないことにし、 $\eta_s(Q \rightarrow 0) = \eta_s$ と仮定すると、金属 非金属転移で $\eta_\ell(Q)$ と η_s の間に大きな開きがあることがわかる。Fig.4.37 は、 η_b と η_s の比率を (4.48) 式の関係式から見積もったものである。図から、金属 非金属転移における粘性係数の増大は、ずり粘性率 η_s からの寄与ではなく、体積粘性率 η_b の異常によって引き起こされたものであることが分かる。ここ

¹⁾ $D_V(Q) [\text{nm}^2 \text{ ps}^{-1}] \cdot \rho [\text{gcm}^{-3}] = \eta_\ell [\text{mPa} \cdot \text{s}] = \eta_\ell [\text{cP}]$

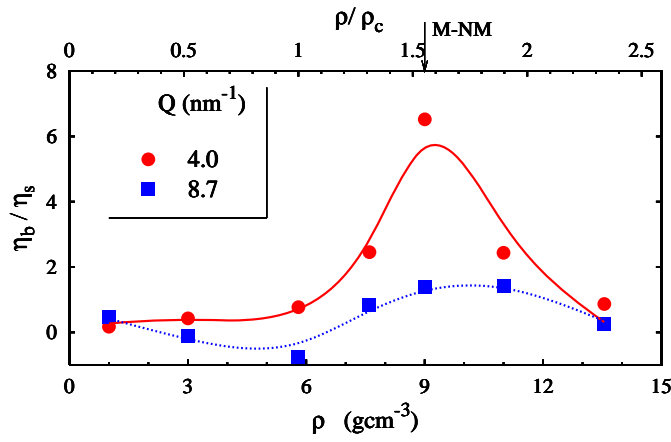


Fig. 4.37 体積粘性率・ずり粘性率比の密度依存性

η_b 体積粘性率 (bulk viscosity) と η_s ずり粘性率 (shear viscosity) [34–39] の割合・金属 非金属転移の粘性異常は、主に η_b の増大による・ $Q = 4.0, 8.7 \text{ nm}^{-1}$ について表示・赤実線、青点線は指標線・

で、体積粘性率とは圧縮・膨張を伴う流体の体積変化、別の言い方をすれば密度変化に伴う粘性応力の大きさを表す。

流体力学の枠組みの中では、熱力学的圧力 (thermodynamic pressure) は速度場の発散 (divergence of the velocity field) によって表現できる [40]。

$$p - p' = -\eta_b \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (4.49)$$

ここで、 p は局所的な非平衡状態の圧力、 p' は熱平衡状態の圧力、 η_b は体積粘性率、 $\nabla \cdot \mathbf{v}$ は速度場の発散である。体積粘性率について考えることは、圧力のゆらぎと速度場 (流速場) について考えることと同等であると見なせるので、以下これら 2 つについて検討をおこなう。

まずはじめに、圧力から検討をおこなう。ここで、熱力学から導出される圧力方程式 (ピリアル定理) について言及することは非常に有用であると考えられる。特に液体金属については、電子とイオンの 2 成分系として Born-Oppenheimer の断熱近似と電子-イオン間相互作用が弱く、イオンが単に電子ガス中で運動しているという近似の下では、一原子当りに働く圧力 P は以下のように記述される [3, 41]。

$$P = \rho_i k_B T + \rho_i^2 \frac{du_0(\rho_i)}{d\rho_i} - \frac{\rho_i^2}{6} \int g_{ii}(r) \left[r \frac{\partial}{\partial r} - 3\rho_e \frac{\partial}{\partial \rho_i} \right] \phi_{ii}(r, \rho_i) d\mathbf{r} \quad (4.50)$$

ここで、 ρ_i はイオンの数密度、 $g_{ii}(r)$ はイオン-イオン間有効二体分布関数、 $u_0(\rho_i)$ は電子ガスのエネルギー密度と電子-イオン交換相互作用のエネルギー密度等の和、 $\phi_{ii}(r, \rho_i)$ は遮蔽された有効イオン間ポテンシャルをあらわす。ここで注目すべきことは、通常の一成分系の圧力方程式 $P = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int g(r) r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} d\mathbf{r}$ に対して $\frac{du_0(\rho_i)}{d\rho_i}$ と $\frac{\partial \phi_{ii}(r, \rho_i)}{\partial \rho_i}$ というイオン数密度変化を含む関数となっている点である。電荷中性 (charge neutrality) の条件^{m)} から、イオンの数密度変化はそのまま伝導電子の数密度変化であり、伝導電子の局所的な密度変化に強く依存していることが分かる。このように、(4.50) 式は圧力ゆらぎと伝

^{m)} $\rho_e = z\rho_i$ 、ここで、 ρ_e : 電子の数密度、 z : 有効イオン価 (effective valence)

導電子（イオン）との関係を明確に表現している。このことは、金属 非金属転移で観測される圧力ゆらぎが伝導電子のゆらぎによって引き起こされている可能性を示唆している。また、密度変化は体積変化と同等であるので、これらの項は体積弾性応力 (bulk modulus) を表している。したがって、ここでは、金属 非金属転移における体積粘性率増大と電子系のゆらぎが関係付けられている点を強調しておく。

実験から得られる系の圧力をあらわす方法の一つとして Fig.4.38 の構造緩和の強さ (structural strength) が挙げられる。具体的には、(4.45) 式より粘弾性記憶関数の初期値 $K_L^{(v)}(Q, t=0) = \Delta^2(Q)$ (GPa) を示したものである。これは、縦弾性率 (longitudinal modulus) を意味する。したがって、これまで述べてきたように、体積粘性率の増大は、体積弾性率 (bulk modulus) の増大を意味する。弾性率は、物質を押し込めるのに要する圧力の指標である。金属 非金属転移領域では全体として弾性率が高くなる傾向にあるが、 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ においてわずかに低下するふるまいを示す。弾性率が小さくなることは縮みやすさ、換言すれば柔らかくなることを意味すると定性的に捉えられる。このことは、状態の不安定化を示唆するとも考えることができる。

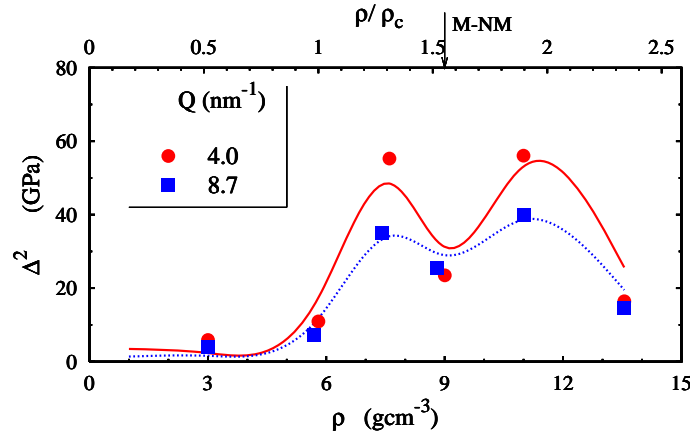


Fig. 4.38 構造緩和の強さ (structural strength) の密度依存性

Δ^2 [GPa] = η_ℓ [mPa·s] / τ_v [ps] で定義される、縦弾性率 (longitudinal modulus) を表示。 $Q = 4.0, 8.7 \text{ nm}^{-1}$ について表示。赤実線、青点線は指標線。巨視的な実験 (20 °C, 常圧) [42] により求められた体積弾性率の値は、25.0 (GPa) である。

次に、体積粘性率異常と関連づけられる (4.49) 式 の速度場 v すなわち流速密度場 j について検討する。 η_ℓ が示す異常は、すなわち流体中での流れの異常を示している。基本的な考え方として、粘性とは流体中に速度の異なる流れの場があるとき、これを一様にしようという作用であり、粘性の増大は速度勾配に強く依存し、粘性の増大に伴い流れに著しい変化が現れると予測できる。したがって、金属 非金属転移における流速密度を調べることは、より詳しい理解が得られるものと期待できる。また体積粘性率増大との相関についてもより有用な情報が得られると思われる。流速密度相関については、節を替え次節 (4.10) 節 で検討をおこなう。

熱拡散係数

熱拡散係数 D_{th} は、金属-非金属転移において拡散がわずかに大きくなる一方で、臨界密度では、一般に臨界減速とよばれる臨界現象を反映しているものと思われる熱拡散係数の低下が見られている。

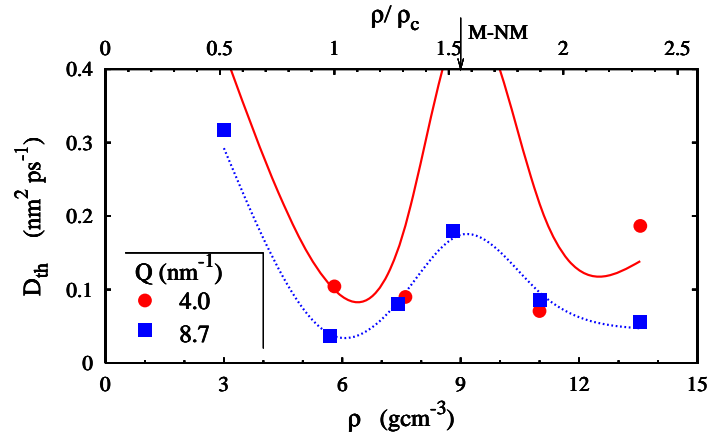


Fig. 4.39 低 Q 領域における熱拡散係数の密度依存性

動粘性係数と熱拡散係数の比 (D_V/D_{th})

Fig.4.40 は、動粘性係数と熱拡散係数の比 (D_V/D_{th}) をプロットしたものである。同じ次元をもつ動粘性係数と物質拡散係数の比は、粗く言えば局在モードと散逸モードの割合をあらわしている。2つの拮抗する運動の中で、金属-非金属転移において、局在と散逸が同じ大きさになることは注目に値する。また、 $\rho = 9 \text{ g cm}^{-3}$ において、動粘度が高くなるにもかかわらず D_V/D_{th} 比では前後の密度と比べて若干小さな値をとる。

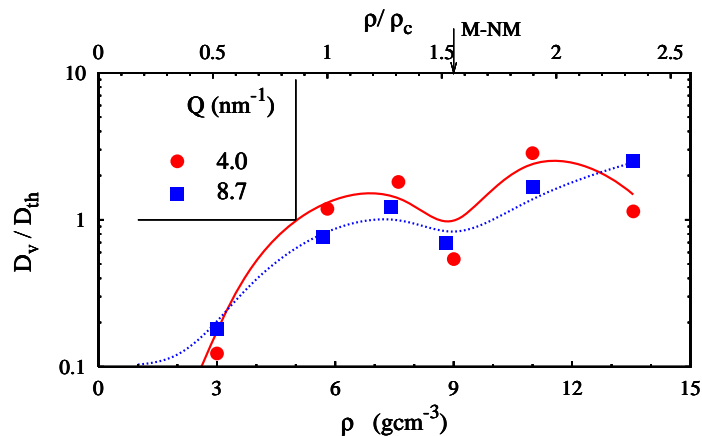


Fig. 4.40 低 Q 領域における D_V/D_{th} 比の密度依存性

Fig.4.41 は、粘弾性記憶 $\int K_L^{(v)}(Q, t)dt$ と熱散逸記憶 $\int K_L^{(th)}(Q, t)dt$ の和をプロットしたものである。これは、記憶関数を全時間に対して積分した結果、つまり全記憶時間に寄与した記憶効果の割合をあらわしている。ここでは、記憶関数の記憶・遅延効果の影響について検討をおこなう。 $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ の図に示されているように、記憶効果は全体として低密度化と伴に低下する。臨界密度で、熱拡散記憶の割合が増えるまで、粘弾性記憶が支配的であることを示す。一方、 $Q = 4.0 \text{ nm}^{-1}$ の図からは、記憶効果は全体として低密度化と伴に低下するのだが ρ_{M-NM} と ρ_c で記憶効果がわずかに高まっていることが分かる。また、 ρ_{M-NM} の密度領域では、粘弾性記憶の割合が高まり、 ρ_c の場合、熱拡散記憶の割合が高まっていることが読み取れる。

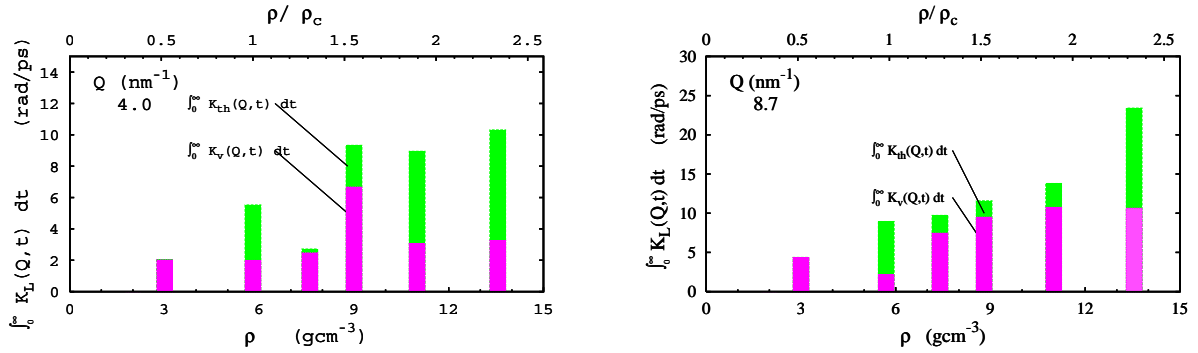


Fig. 4.41 低 Q 領域における粘弾性記憶と熱散逸記憶の和

4.10 流速密度相関による金属 非金属転移と異常分散

本節では、流速密度相関関数の密度依存性について検討し、金属 非金属転移であられる異常分散について明らかにする。流速密度関数 (current density function) $j(Q, t)$ およびその時間自己相関である流速密度相関関数 (current-current correlation function) $J(Q, t) = \langle j^*(Q, 0)j(Q, t) \rangle$ についての説明は 附録 B に記した。振動数表示された縦流速密度相関関数 (frequency domain longitudinal current correlation function) $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ は $J_\ell(Q, t)$ のフーリエ変換で定義され、

$$\tilde{J}_\ell(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt J_\ell(Q, t) \exp(-i\omega t) = \frac{\omega^2}{Q^2} \tilde{S}(Q, \omega) \quad (4.51)$$

となり、動的構造因子 $\tilde{S}(Q, \omega)$ の ω^2 に比例する。ここで、 $\tilde{S}(Q, \omega)$ は、(4.6) 式で定義した古典動的構造因子であり、実験では温度占有因子を含めて観測されるが、その寄与が取り除かれ、系が本来もつ動的構造因子を表す。 $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ は、(B.38) 式で示したように密度相関関数 (particle density correlation function) $\tilde{S}(Q, \omega)$ と直接カップルしているため、動的構造因子が求めれば、自動的に縦流速密度相関関数 $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ を導くことができる。したがって、密度相関関数と縦流速密度相関関数は独立して出てきたものではない。しかし、

密度相関関数だけでは見えてこなかったものが縦流速密度相関関数によってより明確に見えてくる。本節ではそのことについて詳述するⁿ⁾。また、密度ゆらぎ (density fluctuation) と共に流速密度ゆらぎ (current fluctuation) について議論することも本節における重要な目的である。

これまで、縦流速密度相関関数 $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ のピーク位置 ω_p 、つまり流速密度ゆらぎ (current fluctuation) のピーク振動数で分散関係を議論してきたが、 $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ の幅や振幅、形状については特に注意を払ってこなかった。実際、通常行われている実験の解析において、ピーク位置以外に議論することはあまり無い。しかし、金属 非金属転移における音速の異常なふるまいについてより深い理解を得るには、ピーク位置以外の変化について目を向けることは意味があると思われる。Fig.4.42 は、縦流速密度相関関数 $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ が低密度化過程でどのようにふるまうかを示したものである。空間依存性について検討するため 2 つの Q について示す。左列が $Q = 4.0 \text{ nm}^{-1}$ 、右列が $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ である。ここで、実線の矢印は $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ のピーク位置 ω_p 、点線の矢印は超音波実験から見積もられる振動数である。 $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ における密度 9 gcm^{-3} のスペクトルと、その前後の密度領域にみられる振動数幅の広がり是一目瞭然である。一方 $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ におけるスペクトルについても注目している空間スケールが異なるものの、やはり 9 gcm^{-3} において最も大きな振動数幅の広がりがみられる。ところが、密度 13.55 gcm^{-3} の常温常圧の液体、密度 5.8 gcm^{-3} の超臨界流体、そして密度 3.0 gcm^{-3} の高密度気体では、いずれもこのような大きな流速のゆらぎ (current fluctuation) は起こらない。特に注目すべき点は、流速密度相関関数のピーク振動数とマクロススコピックな音速から見積もられる振動数の間に大きな違いが存在するのが密度 9.0 gcm^{-3} を中心としてその前後の密度 $11 - 7.6 \text{ gcm}^{-3}$ にかけての領域であり、このことは、振動数幅の広がりが金属 非金属転移と強い相関をもつと言える。スペクトル中の振動数の広がりに関しては、単純に考えると相関時間が短くなることを意味することは容易に推察することが出来る。しかし、このことについては、さらに深く検討をおこなう必要がある。流速密度相関関数の時間表示は、より明確にそのことを示すと思われる。Fig.4.43 に、時間で表示した縦流速密度相関関数、 $J_\ell(Q, t)/J_\ell(Q, 0)$ を示した (ここでは、 $J_\ell(Q, t = 0)$ で規格化して表示)。 $J_\ell(Q, t)$ は既に述べたように、 $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ の逆空間表示であると共に中間相関関数 $F(Q, t)$ とは次の関係をもつ。

$$J_\ell(Q, t) = -\frac{1}{Q^2} \ddot{F}(Q, t) \quad (4.52)$$

融点直上の単純液体のみを扱うのであれば、直ちに Fig.4.43 (a) のような減衰振動がイメージできるであろうし、固体ならばフォノン周期の間隔で長時間振動を繰り返すものと考えられる。本研究のように集団運動の減衰が非常に大きな系を除けば、ピーク間隔はフォノン周期を与え、振幅はその大きさ、マイナス符合は速度ベクトルの逆転を意味する。これは一般的に backflow (逆流) とよばれる。融点近傍の単純液体を扱うのであれば、動的構造因子からすぐにイメージできるので、このことはあまり興味の対象にならないと思われる。しかし、融点近傍の単純液体を扱うのとは異なり、フォノン振動 (集団運動) の減衰が

ⁿ⁾ ここで、以下のことを言及しておくことは非常に重要である。 ω_p を誤差の小さい状態で求めようとすれば、 $S(Q, \omega)$ は ω の大きいところで正確でなければならない。というのは、 $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ は ω^2 の因子を含んでおり、 $S(Q, \omega)$ の精度の悪くなる肩の部分やすそ部分より成る。したがってこの領域では、 $S(Q, \omega)$ におけるわずかな実験誤差であっても $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ は強い影響を受ける。

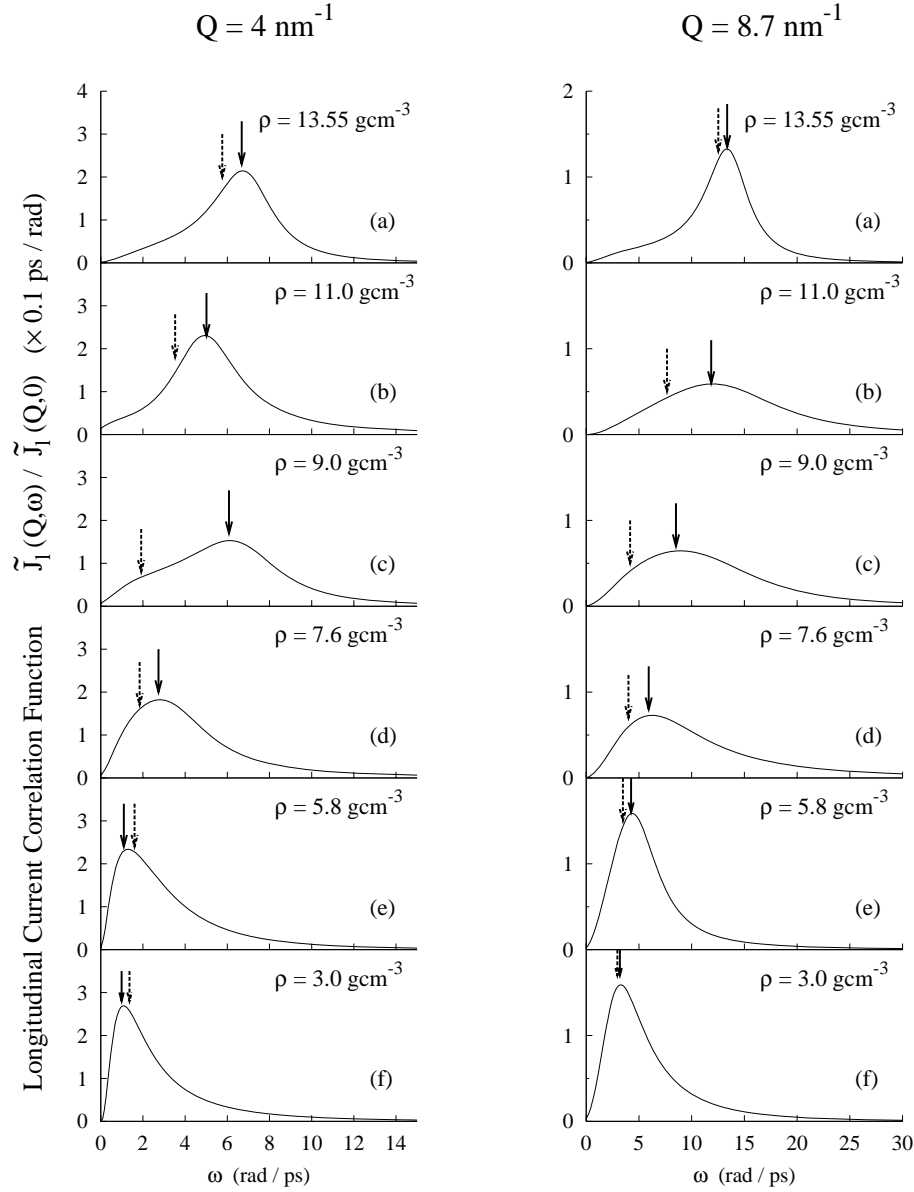


Fig. 4.42 振動数に対する流速密度相関関数の密度依存性

$\tilde{J}_l(Q, \omega)$ を $\tilde{J}_l(Q, 0)$ (0 次のモーメント) で規格化して表示．空間スケール依存性について見るため、2 つの Q 値について表示した．左列が $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ 、右列が $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ で、実線の矢印は $\tilde{J}_l(Q, \omega)$ のピーク位置 ω_p 、点線の矢印は超音波実験から見積もられる振動数 $\omega(Q \rightarrow 0)$ に相当する．2 つの振動数の差が分散の異常を示しており、金属-非金属転移近傍でその差が大きくなる．スペクトル幅の広がり、丁度そのギャップに対応している． ω のエネルギースケールは、角振動 (rad/ps) で表示．

大きな系においては Fig.4.43 の表示は非常に有効であることが分かる．常温常圧で $\rho = 13.55 \text{ gcm}^{-3}$ の水銀は明瞭な調和減衰振動を示している．backflow の振幅も大きくほぼ 3 - 5 周期続き 2.5 ps でほぼ相関ゼロに達する． $\rho = 11.0 \text{ gcm}^{-3}$ では低密度化とともに振幅、backflow の大きさ共に減少する．ところが、一連の変化に対して急に異常を示すのが $\rho = 9.0 \text{ gcm}^{-3}$ のスペクトルである．このことは、Fig.4.30 (b) の中間相関関数 $F(Q, t)/S(Q)$

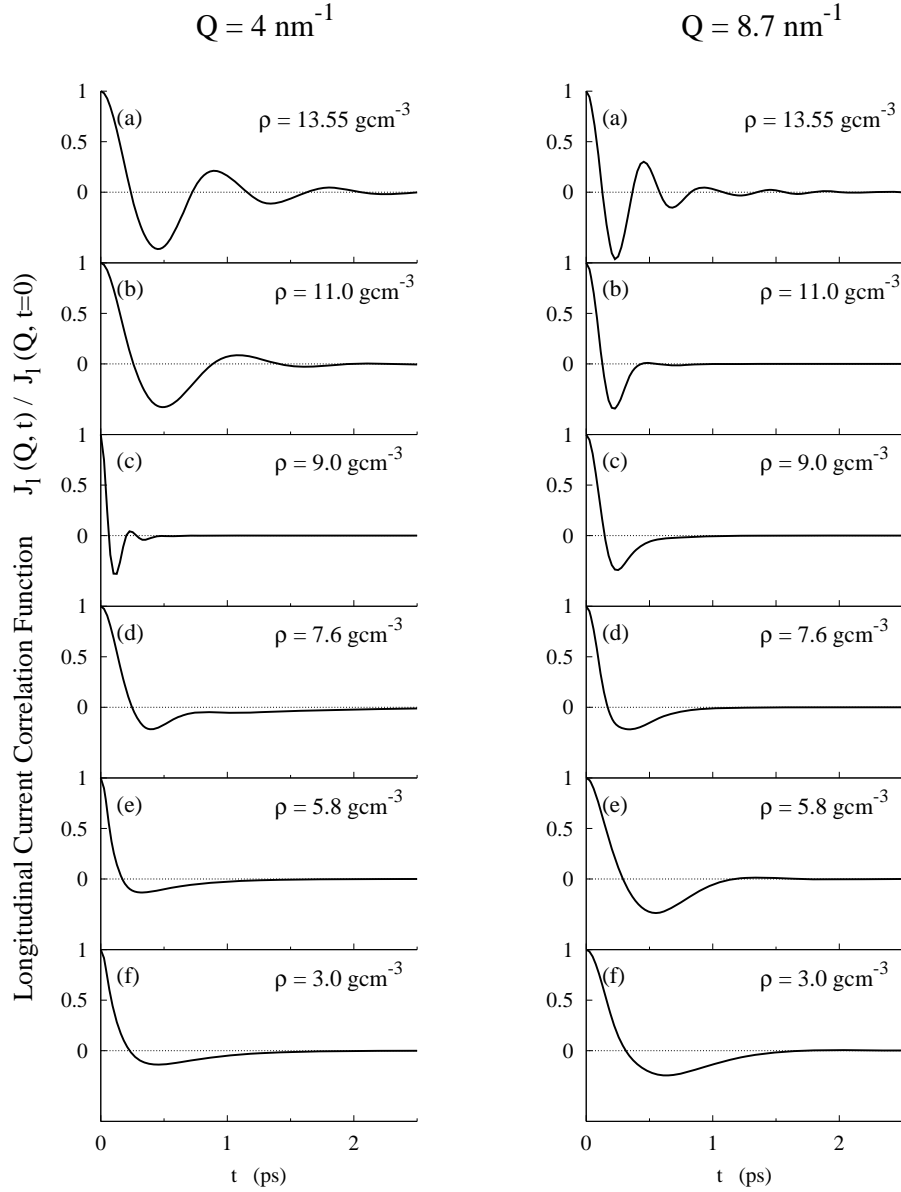


Fig. 4.43 時間に対する流速密度相関関数の密度依存性
空間依存性について見るため、2つの Q 値について表示した．左列が $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ 、右列が $Q = 8.7 \text{ nm}^{-1}$ ．初期値 $J_\ell(Q, t = 0)$ で規格化して表示．時間スケール t [ps] は ω [rad/ps] を角振動数として t [ps] $\equiv 2\pi/\omega$ として表示．

でも予測可能であるが、まず、減衰が異常に速い^{o)}。わずかに伝播モードがあり、振動も示すが、非常に早い時間に流速密度相関が消滅する。具体的には、 $t = 0.2 \text{ ps}$ でbackflow

^{o)} $J_\ell(Q, t)$ の規格化 2 次振動数モーメントは $\omega_L^2(Q) = -\frac{\ddot{J}_\ell(Q, t)}{J_\ell(Q, 0)}$ であるので、 $J_\ell(Q, t)/J_\ell(Q, 0)$ の t の短時間でのふるまいは、 $\frac{J_\ell(Q, t)}{J_\ell(Q, 0)} = 1 - \omega_L^2(Q) \frac{t^2}{2} + \dots$ と記述できる。 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ の減衰の早さは $\omega_L^2(Q)$ が大になることに対応するということをコメントしておく。

が最大、 $t = 0.5$ ps には振動が終わり速度相関もゼロに達する。さらに、非金属化後の低密度化を見てみると $\rho = 7.6 \text{ gcm}^{-3}$ 以下低密度化とともに振幅は減少していき、 $\rho = 3.0 \text{ gcm}^{-3}$ では流速密度相関関数はわずかに backflow をあらわすのみで 0.2 ps で backflow になり、マイナス符合はそのまま約 1.5 ps で相関はゼロに達する。

流速密度相関関数の $\rho = 9.0 \text{ gcm}^{-3}$ のスペクトルで $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ の結果のみ様相が異なる。このスペクトルの物理的な解釈は非常に難しいが、一つのモデルとして、Fig.4.44 のような数原子から成る凝集と膨張の生成消滅を考えると矛盾のない説明がつく。これは、主に協同運動として速度ベクトルが常に打消し合うような離合集散運動をしていると考えれば説明可能である。定量的な議論は難しいが、その兆候となる現象を実験で捉えている可能性は大いにある。この場合、金属 非金属転移においては、金属クラスターと非金属散逸状態が約 0.5 ps という安定とは言えない非常に過渡的な集合と離散を繰り返すダイナミクスが起こっており、これが金属 非金属転移におけるゆらぎの正体であると結論づけられる。

ところで、小角散乱実験の局所密度解析 [43] によると、 ρ : 平均密度、 N : 一辺を密度ゆらぎの相関長 ξ とする立方体 ξ^3 中における平均原子数、 ΔN : 平均原子数 N からのずれとして、 $\rho(N + \Delta N)/N$ と $\rho(N - \Delta N)/N$ で定義される局所密度の上限 (ρ^+) と下限 (ρ^-) について議論しており、金属 非金属転移の起こる $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ 近傍で ρ^+ と ρ^- の差が最も大きくなることが示されている。平均密度 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ では、金属的領域が常温の液体水銀の密度と同程度の $\rho^+ \simeq 13 \text{ gcm}^{-3}$ 、非金属的領域が $\rho^- \simeq 6 \text{ gcm}^{-3}$ と見積もられてい

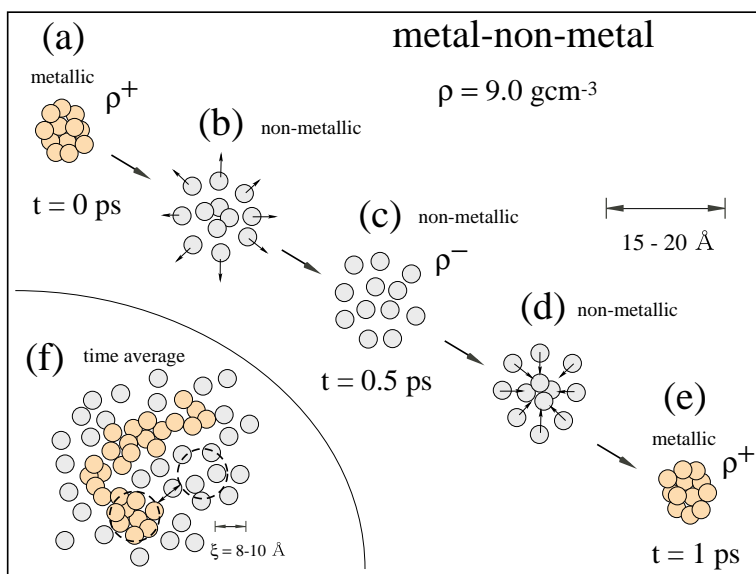


Fig. 4.44 水銀の金属 非金属転移 ($\rho = 9.0 \text{ gcm}^{-3}$) における離合集散運動の模式図

(a) ある瞬間に、微小クラスターを形成する．このとき局所的な密度は、平均密度より大きく (ρ^+) 金属状態になっている．これを時刻 $t = 0$ ps とする．(b) クラスターは極めて短時間でゆらぎ、等方的な拡がりにより局所的な非金属状態へと変化する．(c) $t = 0.5$ ps において (a) の相関はゼロになり、局所的な密度は平均密度より小さく (ρ^-) 非金属状態が出現する．(d) 散逸状態は長い間とどまらず、次の瞬間には逆向きの過程をたどり、等方的な圧縮により金属状態へ向かう．(e) $t = 1.0$ ps で再び局所的なクラスターが生成し同時に金属状態が出現する．(f) 時間平均されたゆらぎの模式図．丸で囲んだ金属状態と非金属状態の 2 つの領域がサブピコ秒 (~ 0.5 ps) で過渡的に入れ替わるようにクラスターの生成消滅が起こる．

る。このことは、時間構造を除いて、圧縮・膨張に伴う体積粘性係数の増大と、Fig.4.44で示す水銀原子の離合集散運動モデルとも矛盾しない。このように、金属から非金属になる際は極めて積極的なゆらぎが関与していることが分かる。

極く最近の北村 [44] による理論的研究によると、水銀の金属 非金属転移に関するゆらぎの空間スケールは本研究と同程度 (十数オングストローム) の結果を示が、一方、ゆらぎの時間スケールについてはナノ秒という非常に遅い結果を示す。北村によると、金属 非金属転移における密度相関関数の減衰時間は非常に長く、局所的なゆらぎは非常に遅い。また、河野ら [10, 45] による超音波の減衰係数は、空間スケールについては巨視的であるものの同じくナノ秒のゆらぎを示している。本研究で得られたサブピコ秒のゆらぎは、これらの結果と時間スケールにおいて著しく異なるわけだが、本研究で捉えたサブピコ秒のゆらぎは、同じ密度ゆらぎの中でも、ある特定の運動のみに着目している可能性が考えられる。その一つとして、水銀クラスターのうち近い方に配位し、比較的自由に運動する原子のダイナミクスを捉えている可能性が考えられることを付言する。

本研究の結論として、水銀の金属 非金属転移における離合集散運動はサブピコ秒の時間スケールで金属的領域と非金属領域が過渡的に入れ替わるモデルを示したが、ナノ秒のゆらぎとの関係について、更に詳細な検討を行う必要がある。

4.11 まとめ

本節では、金属 非金属転移を中心とした本章のまとめをおこなう。はじめに、高分解能X線非弾性散乱手法を用いて低密度化水銀流体の測定をおこない、実際に測定データを得ることができたという結果と、低密度化流体の解析手法として、一般化された流体力学の適用可能性、有用性および限界について示すことができたという事実を述べ、さらに低密度化 (膨張) 過程について Fig.4.45 を参照しながらまとめをおこなう。

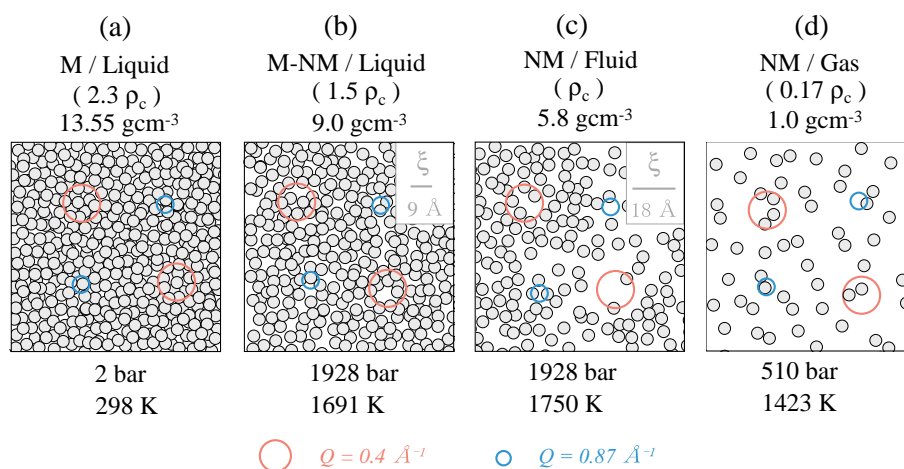


Fig. 4.45 低密度化水銀流体の密度ゆらぎ模式図

(a) 常温常圧の液体金属水銀のゆらぎ、(b) 金属-非金属転移における液体水銀のゆらぎ、(c) 非金属超臨界流体水銀のゆらぎ、(d) 非金属高密度気体水銀のゆらぎ、赤丸、青丸はそれぞれの Q から見積もられる実空間のスケール、 ξ は小角散乱実験より求められた密度ゆらぎの相関長

(a) 常温常圧の液体金属水銀のゆらぎ

常温常圧の液体金属水銀の密度は個体水銀とそれほど大きく変わらず、水銀原子同士は密に詰まったなかで周辺原子がつくるかご (cage) により取り囲まれたなかで動き回る (rattling)。空間的に自由に動き回る程の空間的な余裕はそれほど大きくはない、つまり動き回りにくい状態である。その分、原子相関による記憶の効果は大きい。粘性係数は巨視的輸送係数に近い値をもつ、音速については流体から弾性体へ切り替わることで一般に解釈される正の分散 (positive dispersion) が 15 % 程度認められる。

(b) 金属-非金属転移領域における水銀のゆらぎ

不均一な膨張により、局所密度は、疎な領域と密な領域が存在する。cage による rattling モードと熱散逸モードとの大きさが同程度となり金属クラスターと非金属離散状態の間を 0.5 - 1 ps の間隔で過渡的に入れ替わる。このときの空間スケールは、15 - 20 Å である。時間平均された静的構造からは、最近接の原子配置の中で近い方の配位数が減り、遠い方の距離と配置には変化がないことが分かっている。このとき、遠い方に位置する原子は配位数にして平均 5 を維持する。一方近い方に位置する原子には、空間的な余裕が生まれる。このような間隙の生成が液体の構造を維持する上で非常に不安定になる可能性がある。また、密度依存有効二体ポテンシャル $\phi(r, \rho)$ の結果からも明らかのように、金属-非金属転移密度に向かって低密度化していくと、長距離でエネルギーが安定な領域が出現する。このことは、水銀原子が特別な制約を受ける事なく比較的自由に移動できることを意味する。

$\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ 、 $Q \sim 35 - 50 \text{ nm}^{-1}$ の IXS スペクトルがほぼガウス関数で記述でき、一原子運動が $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ から自由粒子的に変わるということと一致する。こうして局所的に空いたスペースに原子が出入することでクラスターの生成消滅が加速されると考えられる。その結果、体積粘性率の増大、したがって音速や流速密度の異常という形で非弾性散乱スペクトルが観測されると考えられる。しかもこのゆらぎは、X線非弾性散乱で観測する限り臨界密度付近ではみられない極めて積極的でかつ特異なゆらぎである。

金属-非金属転移密度より低密度になると、 $\phi(r, \rho)$ において $r = 0.5 \text{ nm}$ を中心に安定であった領域が次第に消滅し、Lennard-Joens 型ポテンシャルに近づいていく。不均質膨張が加速すると、構造不安定性が一気に加速し、熱的なエントロピーゆらぎが支配的になる。個体においてもっていた構造秩序は、液体になった途端に消滅するものではなく膨張過程において履歴をあるところまで維持するはずである。仮に、構造秩序が崩れ、構造不安定性が生じる箇所が水銀の場合 $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ で起こる金属-非金属転移と考えるならば、これこそが水銀における金属-非金属転移の本質であるという考え方も可能である。そのように考えるならば、同じゆらぎであっても長距離、長時間相関が全面的に現れる臨界現象とは全く別の現象ということになる。

(c) 非金属臨界密度ゆらぎ

非金属臨界密度ゆらぎに関しては、長波長極限では相関時間、相関長大きくなることは疑うべくもないが、本研究で用いた高分解能 X 線非弾性散乱 (数十オングストローム、サ

ブピコ秒) ではその見え方が幾分異なる。臨界密度における超臨界流体での臨界現象は低 Q ($Q = 2 - 4 \text{ nm}^{-1}$) でスペクトル幅の狭小化、記憶関数の熱散逸緩和増大という点等で確認できたが、分散には際立った異常は見られなかった。ここで重要な点は、熱学的条件が近いために一見、超臨界流体ゆらぎの延長上に金属 非金属転移ゆらぎがあると考えがちであるという点である。しかし、注意すべき点は、臨界ゆらぎと金属 非金属転移ゆらぎは全く別の現象として理解しなければならないということである。これは、静的構造研究から示唆されていたが、本研究によってさらに裏付けられた。ダイナミクスで観測されている現象も臨界密度ゆらぎと重ねて考えるのではなく金属 非金属転移特有のふるまいを観測していると考えが必要がある。ところで、エネルギースケール ω と波数 Q のスケールがより小さくなるダイナミクスを観測すれば、臨界密度においてもその空間スケールに応じた時間スケールで何らかのダイナミクスが観測されるに違いない。しかし、そのような広い空間スケールでのダイナミクスを観測するには、高分解能 X 線非弾性散乱は必ずしも適切な実験手法であるとはいえない。そのためにはエネルギー分解能の更なる向上が必須である。高分解能 X 線非弾性散乱は、臨界現象を特徴づけるメソスコピックからマクロスコピックに及ぶ空間スケールでのダイナミクスよりも、水銀の金属 非金属転移ゆらぎのような比較的小さな空間スケールでのダイナミクス観測に向いているといえる。また、アトミックスケールでのダイナミクスは、臨界現象においてむしろあまり重要な意味をもたないといえる。

(d) 非金属高密度水銀気体のゆらぎ

非金属高密度水銀気体のゆらぎに関しては、集団的なゆらぎは小さくなると容易に想像できる。事実、高分解能 X 線非弾性散乱の結果からも最も分散が小さい。しかし、気体の集団運動が見えないということはなく、わずかに positive dispersion の存在が確認されており、集団運動が観測できている。(ここで測定している気体は希薄気体ではなく、高温高圧下における高密度気体である、しかし一方で熱力学的条件が臨界密度や金属非金属転移密度とそれほど離れていない)。とはいえ、金属 非金属転移で観測された異常に比べると、スペクトルは理想気体的であり、代表的な液体金属である水銀も非伝導性流体となってしまうえばアルゴンのような希ガスのふるまいを示すと考えてよい。但し、二原子分子的な弱い相互作用をもちながら運動をしていると示唆する水銀特有の結果も得られている。

参考文献

- [1] P. A. Egelstaff. *An Introduction to the Liquid State (2nd edition)*. Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [2] S. W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [3] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London, 1990.

- [4] U. Balucani and M. Zoppi. *Dynamics of the Liquid State*. Oxford publications, 1994.
- [5] J. P. Boon and S. Yip. *Molecular Hydrodynamics*. McGraw-Hill, New York, 1980. and references therein.
- [6] N. H. March and M. P. Tosi. *Introduction to Liquid State Physics*. World Scientific Pub Co Inc, 2002.
- [7] N. Cusack. *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction (Graduate Student Series in Physics)*. Adam Hilger, Bristol, 1987.
- [8] D. Keith Robinson Philip R. Bevington. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill College, 1992.
- [9] Perform Levenberg-Marquardt least-squares minimization by MPFIT. MPFIT is based upon MINPACK-1 package, The Levenberg-Marquardt technique is a particular strategy for iteratively searching for the best fit. This particular implementation is drawn from MINPACK-1 (see NETLIB).
- [10] H. Kohno and M. Yao. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 11, pp. 5399–5413, 1999.
- [11] K. Okada, A. Odawara, and M. Yao. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, Vol. 7, p. 736, 1998.
- [12] S. Hosokawa. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 312-314, pp. 163–167, 2002.
- [13] L. E. Bove. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, p. 215504, 2001.
- [14] N. H. March. *Liquid Metals: Concepts and Theory*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [15] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings. *J. Appl. Cryst.*, Vol. 20, p. 79, 1987.
- [16] M. O. Morse. *Chem. Rev.*, Vol. 86, p. 1049, 1986.
- [17] J. Franck and W. Grotian. *Z. Tech. Phys.*, Vol. 3, p. 194, 1922.
- [18] F. Epstein and M. D. Powers. *J. Phys. Chem.*, Vol. 57, p. 336, 1953.
- [19] M. Schlauf, O. Dimopoulou, K. Rademann, U. Even, and F. Hensel. *J. Chem. Phys.*, Vol. 90, p. 4630, 1989.
- [20] J. Koperski, J. B. Atkinson, and L. Krause. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 219, p. 161, 1994.
- [21] P. Pyykkö. *Adv. Quantum Chem.*, Vol. 11, p. 353, 1978.
- [22] R. D. van Zee, S. C. Blankespoor, and T. S. Zwier. *J. Chem. Phys.*, Vol. 88, p. 4650, 1988.
- [23] M. Yao, W. Hayami, and H. Endo. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 117-118, pp. 473–476, 1990.
- [24] A. Bonechi, F. Barocchi, M. Moraldi, C. Bierman, R. Winter, and L. Frommhold.

Phys. Rev. A, Vol. 57, p. 2635, 1998.

- [25] F. Barocchi, F. Hensel, and M. Sampoli. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 232, p. 445, 1995.
- [26] M. Sampoli, F. Barocchi, A. Guasti, R. Winter, J. Rathenow, and F. Hensel. *Phys. Rev. A*, Vol. 45, p. 6910, 1992.
- [27] M. Inui, X. Hong, and K. Tamura. *Phys. Rev. B*, Vol. 68, pp. 094108–1, 2003.
- [28] I. M de Schepper, P. Verkerk, A. A van Well, and L. A. de Graaf. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 50, p. 974, 1982.
- [29] R. L. McGreevy and E. W. J. Mitchell. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, p. 398, 1985.
- [30] M. Yao, K. Okada, T. Aoki, and H. Endo. *J. Non-Crys. Solids*, Vol. 205-207, p. 274, 1996.
- [31] Chr. Morkel, T. Bodensteiner, and H. Gemperlin. *Phys. Rev. E*, Vol. 47, p. 2575, 1993.
- [32] M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa, K. Tamura, and Y. Ohishi. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 98, pp. 185504–1, 2007.
- [33] W. Jank and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, Vol. 42, p. 6926, 1990.
- [34] G. Raabe, B. D. Todd, and R. J. Sadus. *J. Chem. Phys.*, Vol. 123, p. 034511, 2005.
- [35] G. Liessmann, W. Schmidt, and S. Reiffarth. *Data Compilation of the Saechsische Olefinwerke Boehlen*. Germany, 1995.
- [36] H. v. Toppelkirch, E. U. Franck, F. Hensel, and J. Kestin. *Ber. Bunsenges. J. Chem.*, Vol. 79, p. 889, 1975.
- [37] T. M. Sumarokova and E. N. Berger. *J. Prikl. Khim. (S.-Peterburg)*, Vol. 70, p. 1432, 1997.
- [38] M. Trautz. *J. Prakt. Chem.*, Vol. 162, p. 218, 1943.
- [39] C. Chalilov. *Zh. Tekh. Fiz.*, Vol. 8, p. 1449, 1938.
- [40] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. Volume 6 of Course of Theoretical Physics. Butterworth-Heinemann, Jordan Hill, Oxford, second english edition, revised edition, 1987.
- [41] P. Ascarelli and R. J. Harrison. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 22, p. 385, 1969.
- [42] G. Bradfield. *Notes on Applied Science No. 30*, 1964.
- [43] K. Tamura, M. Inui, K. Matsuda, and D. Ishikawa. *submitted to J. Non-Cryst. Solids*, 2007.
- [44] H. Kitamura. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 15, p. 6427, 2003.
- [45] H. Kohno and M. Yao. *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 13, p. 10293, 2001.

第5章 核共鳴非弾性散乱法による ^{201}Hg 核を用いた動的構造研究

5.1 まえがき

本章は、本学位論文の主要テーマとは性質を異にする。しかし、同じX線非弾性散乱を用いて別のアプローチから液体金属の動的構造を究明しようとした全く新しい試みである。液体金属の分野において将来、進展する可能性が大いにあるので、本章ではこれまで取り組んで得られた結果についてまとめる。

大強度で指向性に優れ、加えてエネルギー可変性、パルス特性、高い偏光性を併せもつ大型放射光光源の登場は原子核励起を利用した物性研究分野でもその研究領域を開花させている。シンクロトン放射光を用いた核共鳴励起は、1985年に初めて観測 [1] されて以来、特に第三世代放射光光源を利用して物性研究やX線光学の分野で精力的に研究されてきた [2]。この方法を物性研究へ適応する際には、測定するエネルギー領域に対応して主に次の2つの測定能が用いられる。一つは前方散乱などによる、エネルギースケールが $\sim 1 \mu\text{eV}$ もしくはそれ以下のエネルギー領域で超微細構造に関する情報を得るための測定法 [3] であり、もう一つは、核共鳴非弾性吸収などフォノンに代表される $\sim \text{meV}$ スケールのダイナミクス測定法 [4] である。前者は、従来の放射線源を用いた Mößbauer 分光法 (摂動角相関法: PAC 含む) と同様の情報を与える。後者は、薄膜、高圧、ナノ粒子、ガラス、液体、気体など、広範な系および環境下による共鳴核原子に対する動的構造の情報を与える。極く最近の研究例として文献 [5-7] 等が挙げられる。

核共鳴非弾性散乱法とは、その原理を一言でいうと、物質内素励起 (例えばフォノン) エネルギーの共鳴核の励起エネルギーに対する不足分を放射光のエネルギーを走査することによって補償することである。また、この測定技術の重要な点はサンプル内の共鳴核に対してのみ着目できる点である。本章では、高分解能X線非弾性散乱と相補的な関係にある核共鳴非弾性散乱法を利用して水銀のミクロスコピックなダイナミクスを解明することを目的とする。以下それに関わる実験手法、結果について現在までに得られている内容についてまとめたものである。

^{201}Hg 核の共鳴励起は、これまでに放射光によって確認されていない核種である ^{201}Hg 核の共鳴励起の観測をはじめとして、実際の動的構造研究への適用までの内容を含んでいる。他の核種に比べて技術的に難しい点が多いので、実験の各段階についてできるだけ詳細に述べる。(5.2) 節では、 ^{201}Hg 核の共鳴特性について述べる。(5.3) 節では、分解能の低い光学系を用いて共鳴核の励起を観測し、 $\sim \text{eV}$ の精度で共鳴エネルギーの値の決定について述べる。(5.4) 節では、 ^{201}Hg 核用の $\sim \text{meV}$ の分解能をもつ高分解能モノクロメーターの設計・製作について述べる。(5.5) 節では、共鳴エネルギーの精密な値 (sub-eV) の決定につ

いて、(5.6) 節では、高分解能モノクロメーターの分解能の測定について述べる。(5.7) 節では、核共鳴非弾性散乱法について簡単に説明をおこなう。(5.8) 節では、高分解能モノクロメーターを利用した ^{201}Hg 核を含む液体と個体のサンプルからの核共鳴非弾性散乱スペクトルの測定結果とその解析について述べる。

5.2 ^{201}Hg 核の共鳴特性および研究意義

5.2.1 ^{201}Hg 核の共鳴特性

この測定法が適応できる共鳴核は極めて限られている。現在測定されているもの (e.g. Table 5.1) は、長い寿命をもつ核種であって、そのほとんどが寿命 $\tau > 10\text{ ns}$ であり、寿命の短い $\tau < 1\text{ ns}$ を下回る核種に対してはほとんど手がつけられてない。放射光を用いた核共鳴励起で本研究以前に観測された最も寿命の短い共鳴核は、 $\tau = 6\text{ ns}$ をもつ 29.8 keV 準位の ^{40}K [19] である。実用的な実験に対する技術的な限界は、共鳴核の寿命が 10 ns を下回るようになると厳しくなり、 1 ns を下回るようになると極端に厳しくなる。本章では、前節で述べたように放射光を利用した ^{201}Hg の 26.3 keV 準位の励起をはじめて観測することに成功した。 ^{201}Hg のような極短寿命の核種を利用可能にすることは、その他の ns 以下の寿命をもつ共鳴核 [18] への適用範囲の拡大にもつながっている。 ^{201}Hg の半減期は $t_{1/2} = 630(50)\text{ ps}$ [20]、すなわち寿命は、 $\tau = 0.9\text{ ns}$ である。本研究では、精密な共鳴エネルギーの測定に加え、自然含有率 $\beta = 13\text{ \%}$ ^{a)}をもつ液体と個体のサンプルを用いて、 $\sim\text{meV}$ の分解能で核共鳴非弾性散乱測定をおこない、実験の可能性について評価した。この核種の共鳴特性は、実際、シンクロトロン放射光を利用した核励起実験にとって、かなり

Mössbauer nucleus	Transition energy (keV)	Half-life $t_{1/2}$ (ns)	Natural line-width Γ (neV)	Conversion coefficient α (%)	Natural abundance β (%)	Nuclear cross-section σ_0 (10^{-20} cm^2)	References
^{181}Ta	6.21	6050	0.075	70.5	99.99	110	[8]
^{161}Tm	8.41	4	114	268	100.0	25.8	[9]
^{57}Fe	14.41	97.81	4.665	8.2	2.14	255.7	[1, 10, 11]
^{151}Eu	21.54	9.7	47	28.6	47.82	23.8	[12, 13]
^{149}Sm	22.49	7.1	64	50	13.83	7.1	[14]
^{119}Sn	23.88	17.75	25.7	5.12	8.58	140.3	[15, 16]
^{161}Dy	25.65	28.2	16.2	2.9	18.88	95.3	[13]
^{201}Hg	26.27	0.63	1450	76.7	13.18	6.8	[17]

Table 5.1 シンクロトロン放射光によって核共鳴励起が確認されているいくつかの Mössbauer 核
 ^{201}Hg は遷移エネルギーが高く、半減期が短い上、さらに内部転換係数が大きく、自然含有率が小さいため、核共鳴散乱断面積の値が小さいことが注目に値する。

^{a)} ^{201}Hg のアイソトープは、極めて高価なため容易に入手できない。したがって、本研究では濃縮はおこなっていない。

Level Energy (keV)	Nuclear Spin	Half-life	Gamma Energy (keV)	Gamma Inten- sity	Multi- polarity	Mixing Ratio	Conversion Coefficient
1.556	1/2-		1.565	100	M1+E2	0.0105	47000
26.269	5/2-	630(50)ps	26.34	100	M1+E2	0.02	76.7
32.138	3/2-	~0.1 ns	5.87				
32.138	3/2-	~0.1 ns	30.60	98.1	M1+E2	0.011	48.5
32.138	3/2-	~0.1 ns	32.19	100.0	M1+E2	0.017	41.9
167.45	1/2-	26 ps	135.34	25.68	M1+E2	-0.060	3.45
167.45	1/2-	26 ps	141.1	~0.057	[E2]		1.41
167.45	1/2-	26 ps	165.88	1.55	M1+(E2)<0.4		1.86
167.45	1/2-	26 ps	167.43	100	M1+E2	0.08	1.89

Table 5.2 ^{201}Hg の励起準位 [18]

厳しい。その理由は、高い内部転換係数をもっていること ($\alpha = 76.3(0.3)$ [18])、さらにアイソトープの濃縮が困難であるという点である。しかしながら、肯定的な点を挙げるならば、エネルギーが 30 keV 以下であるので、反射率を極端に落とすことなく、シリコン単結晶を用いた高次反射による分光が可能である。

5.2.2 研究意義

ここで、 ^{201}Hg に注目するのは、Hg のダイナミクスが興味深いという理由にとどまらず、その他の sub-ns の寿命をもつ共鳴核適用範囲拡大への一つの重要な通過点である。本節では、ダイナミクス研究のデモンストレーションという意味合いももたせて、液体水銀と個体サンプルとして $\alpha\text{-HgS}$ (cinnabar)^{b)} を対象とする。核共鳴非弾性散乱スペクトルは、前者は、Gauss 関数に近い応答、後者はフォノンによる構造が予測される。一般的に言えば、あらゆる Hg 含有サンプルについて本研究法は適用され得る。例えば、マクロ分子内の Hg 原子の局所振動状態の測定は、生命科学の分野や重金属の無毒化等の環境問題の研究分野においても重要な役割を果たすことが期待される [24]。また、別の例として Hg ベース (Hg1223) 高温超伝導体 (臨界温度 $T_c=135\text{K}$) 等も興味ある対象となり得る。Hg 核のプロープを使用した格子振動の研究は高温超伝導のメカニズムを解明する一手段としての可能性を内在しているともいえる。

5.2.3 検出システム

次に、検出システムについて述べる。極短い寿命の共鳴を測定する上で極めて重要になってくるのが、適切な検出器を選択することである。電子によって散乱されるバックグラウンドから核共鳴散乱を区別して検出する必要があるためである。シンクロトロン放射光の

^{b)} $\alpha\text{-HgS}$ (cinnabar) は広いバンドギャップをもつ II-IV 半導体であり、顕著な旋光性 [21] を示し、さらに極めて強い音響光学効果 [22] をもつ。また、高圧下での構造相転移 [23] も報告されている。

極く短いパルス (パルス幅 50 ps 以下の時間スケール) によって励起された後、各共鳴核がもつ寿命の時間スケールで原子核からの共鳴散乱が生じる (この場合 ns)。一方で、電子による散乱時間は、電子の共鳴時間 (ps もしくはそれ以下) に対してかなり幅広である。したがって、バックグラウンドの分離は、電子散乱を取り込まないように時間ゲートを架けることによって可能となる。しかしながら、現実問題としてこの分離は電子による散乱が原子核による散乱強度に比べ数桁 (e.g.ここでは、5 - 7 桁) 大きいという事実のため複雑である。このように、検出器として全体の応答が速い (e.g. 最大半値幅が小さい) だけでなく、時間応答の際生じる裾が十分短いことが要求される。本研究では、利用可能な素子 [25] の中で最も性能に優れた低容量リーチスルー素子 [26] を選択した。同様の素子 [27] として時間応答が極めて速く最大 10^{-5} 幅で 2 ns 以下の裾しかもたないものもあるが、文献 [27] で議論されている素子よりも次のような理由により性能が優れている。それは、低容量素子は空乏領域が大きいことため S/N 比が非常によく、面積の大きい低エネルギー X 線検出することを可能にし、その一方で優れた時間分解能 [25] をもち合わせているからである。また、これも重要なことであるが、このモデルの最も大きい有効厚みに関しては、阻止能の向上のため 2 桁程度検出効率が上がる。

5.3 ^{201}Hg (26keV) の核励起と遷移エネルギーの決定 1

本節では、放射光を用いた ^{201}Hg 共鳴核の 26 keV 準位励起を、SPring-8 の BL35XU を用いて初めて観測した際の実験について説明をおこなう。

遷移エネルギーの正確な決定は本章で目的とする核共鳴非弾性散乱実験にとって必要不可欠である。その理由は、高分解能モノクロメーターの設計に先立ち必要となるからである。ここで、高分解能モノクロメーターの設計に必要な精度は、1 - 2 eV 以内である。ところが、これまでに求められている ^{201}Hg (26 keV) 準位のエネルギーは次の二通り方法により、以下の数十 eV の精度で決定されているだけである。一つは、Bockisch ら [28] のクーロン励起法 (Coulomb excitation method) による 26.26(3) keV、もう一つは、Schüler ら [20] によるガンマ線 内部転換電子法 (γ and conversion electron method) による 26.34(7) keV である。したがって、まず遷移エネルギーを 1 - 2 eV 以内の精度で決定することが必要とされる。

実験時の電子蓄積リングの運転はタイミングモード (SPring-8 パンチフィリングパターン 203 mode) である。これは 203 の電子バンチが蓄積リング中を等間隔をおいて周回する運転モードであり、このときビームラインにおいて観測されるシンクロトロン放射光のパルス間隔は 23.6 ns、パルス周波数では 42.4 MHz となる。本節における実験の模式図を Fig.5.1 に示す。4.5 m 長のアンジュレータからの第三高調波は、液体窒素冷却されている Si(111) 二結晶モノクロメーターによってバンド幅 ~ 4.6 eV (FWHM) まで落される。

原理的に、共鳴エネルギーに対する二結晶モノクロメーターの調整は、この程度のバンド幅で十分である。しかし、 ^{201}Hg のような S/N 比が低い共鳴核に対しては、実際にはこれよりもバンド幅を狭くする必要がある。共鳴核の寿命は、エレクトロニクスがもつ 1 パルスあたりの時間分解能よりおよそ 1 桁小さい。そのため、最大検出率は、203 バンチモード時における入射 X 線パルスレートである約 20 MHz の半分もしくはそれ以下になる。

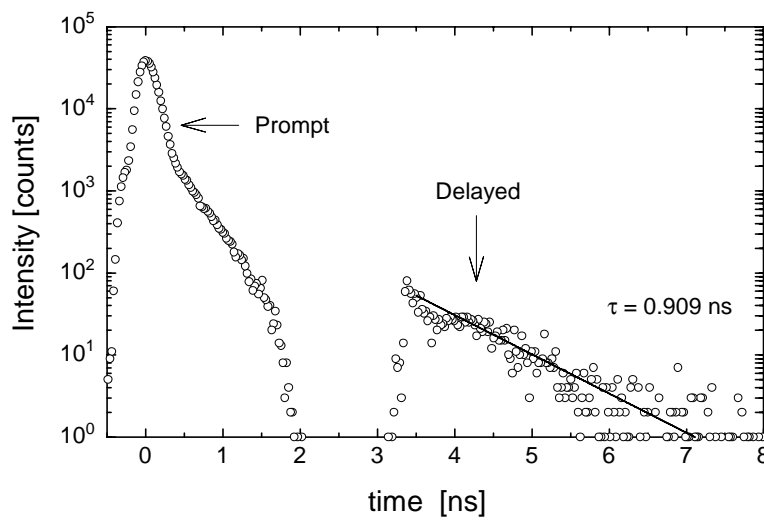


Fig. 5.3 $^{201}\text{Hg}(26.274 \text{ keV})$ の寿命の測定
文献 [20] の結果とほぼ一致する結果 $\tau = 0.909 \text{ ns}$ (半減期 $t_{1/2} = 0.630 \text{ ns}$) が得られた .

また Fig.5.1 の光学系を用い共鳴エネルギーを 1 - 2 eV 精度で見積もった。共鳴エネルギー見積には、Ag の K 吸収端 (25.5165 keV) と ^{161}Dy の Mößbauer 準位 (26.6515 keV) を観測した際の二結晶分光器の Bragg 角度エンコーダー値を参照にした。また、高分解能モノクロメーターの製作後、より高い精度で遷移エネルギーの決定を行った。これについては (5.5) 節 で述べる。

5.4 ^{201}Hg (26keV) 用高分解能モノクロメーターの設計と製作

5.4.1 ^{201}Hg (26keV) 核用高分解能モノクロメーターの設計

高分解能結晶光学素子の発展は、バックグラウンドとなる非共鳴の電子散乱 (光子の入射イベントに対して瞬間的に応答する大強度の散乱) から原子核の共鳴により遅れて散乱されるシグナルを分離するのに大きな貢献をすることになった。また、十分な強度をもったまま meV や sub-meV が達成されたことによって、このエネルギー領域に対応するフォノンや拡散といった素励起の観測手法となった。Fig.5.1 のシンプルな分散型 Si(111) 光学配置は、共鳴励起を見つける、または確認するだけであるならその役割は十分であるが、それ以上の目的には分解能が十分であるとは言えない。meV のエネルギー分解能を利用し、実際の凝縮系に対して適用するためには、その核種毎に励起エネルギーや必要とするバンド幅を考慮して高分解能モノクロメーターを用意する必要がある。ここでは、 ^{201}Hg (26keV) 用に高分解能モノクロメーターの設計と製作について技術的な面を議論する。これらのモノクロメーターに要求される性能は高い分解能を保ったまま、強度を落とさないように受け入れ角を大きくとることである。

ここで、背面反射に近いシリコン結晶の回折による、複数反射結晶モノクロメーターの歴史的背景について簡単に振り返る。Faigel ら [29] は、2 つのチャンネルカット結晶を (+,+) 配置で並べて使用した。その後、石川ら [30] は、非対称カットされたビームコリメーショ

ン用結晶と高角 Bragg 反射 ($\theta_B = 80 - 89^\circ$) 用の高分解能結晶を入れ子にして用いた。この方法は、核共鳴観測に求められる高エネルギー分解能、十分な受け入れ角、共鳴エネルギーのマッチングを同時に満足させる。Toellner ら [31] や Mooney [32] らはこの方法をベースにシンクロトロン放射光用のモノクロメーターを向上させ、このモノクロメーターは、数 meV のエネルギー分解能をもつ分光器として現在では広く一般に用いられるようになっている [33–37] ^{c)}。

高分解結晶分光器に関して報告されているいくつかのデザイン [30, 35–37] の中で、文献 [37] のものは、高い効率と \sim meV の分解能という本研究の目的に最も適している。また、ビームラインの設置上好ましい。

極く最近、25.6 keV 準位の ^{161}Dy 用の高分解能モノクロメーターとして、1つのチャンネルカット結晶と1つの薄板結晶から成るデザインが導入された [37]。これは、ビームのコリメーション機能を果たす薄板結晶に透過と反射の役割をもたせたデザインである。このデザインは分光器自身を非常にコンパクトに設計でき、ビームの方向を同一方向 (inline 型) にできるという利点をもつ。また、比較的高いエネルギー (> 25 keV) に対して有効であり、 ^{201}Hg (26 keV) 用高分解能モノクロメーターのデザインとしては最も実用的であるため、 ^{201}Hg (26 keV) 用としてこの透過型のデザインを採用した。Fig. 5.4 に本研究において設計、製作した ^{201}Hg (26.274 keV) 用高分解能モノクロメーターのイラストを示す。また、Table 5.3 にその仕様をまとめた。中心に据えられた薄板結晶は Si(4 4 4) の非対称反射 (非対称度 $b = -1/25.5$ 、Bragg 角 $\theta_B = 17.52^\circ$) によりビームのコリメーションをおこなう。ここで、このコリメーション結晶の受け入れ角は $7.3 \mu\text{rad}$ で出射角度拡がりは $0.29 \mu\text{rad}$ となる。一方、背面反射に近い高角反射をおこなうチャンネルカット結晶は高分解能を達成させるためのもので、Si(20 8 8) の対称反射 (Bragg 角 $\theta_B = 86.63^\circ$) をおこなう。ここで、チャンネルカット結晶の受け入れ角は $0.26 \mu\text{rad}$ で、コリメーション結晶からの角度拡がりとはほぼ一致している。垂直方向のビームサイズは高分解能モノクロメーター直前のスリットで切り取られ 垂直方向 0.5 mm の幅で受け入れるよう設計されている。このとき第一反射となる薄板結晶表面に対する入射角は 1.25° である。最終的に出射されるビームは、入射ビームの高さに対して 0.6 mm 下方に位置し、入射ビームとの高さに差をつけること (beam offset) が可能となる。したがって、入射ビームが含む高次光 (主に 79 keV) の中で、薄板結晶を透過してきたX線は、高分解能モノクロメーターの直後にスリットを設置することによって、遮断される。そのため、高次光は試料方向には伝わらず、バックグラウンドを抑えることが可能となる。また、分光器が設置されているハッチと検出器が設置されているハッチを区別することによって、迷光によるバックグラウンドを大幅に抑制することが可能となる。したがって、 ^{201}Hg のような SN 比の低い共鳴核においてはこのような in-line 型にする意義は極めて大きい。放射線ハッチ内部の室温は一定に制御され、高分解能モノクロメーターは恒温シールドによって温度一定になるよう室内空気による熱攪乱を抑える。高角 Bragg 反射をおこなうチャンネルカット結晶の両端には温度校正されたサーミスターが取り付けられており、ビーム照射によって第一反射面と第二反射面の間に生じる温度差をモニターし、エネルギー補正をおこなう。また第二反射面近傍にはヒー

^{c)} 複数反射の方法でこれまでに得られている最高のエネルギー分解能は、矢橋ら [38] のマルチバウンズモノクロメーターによって達成されており、 $\Delta E/E < 10^{-8}$ である。

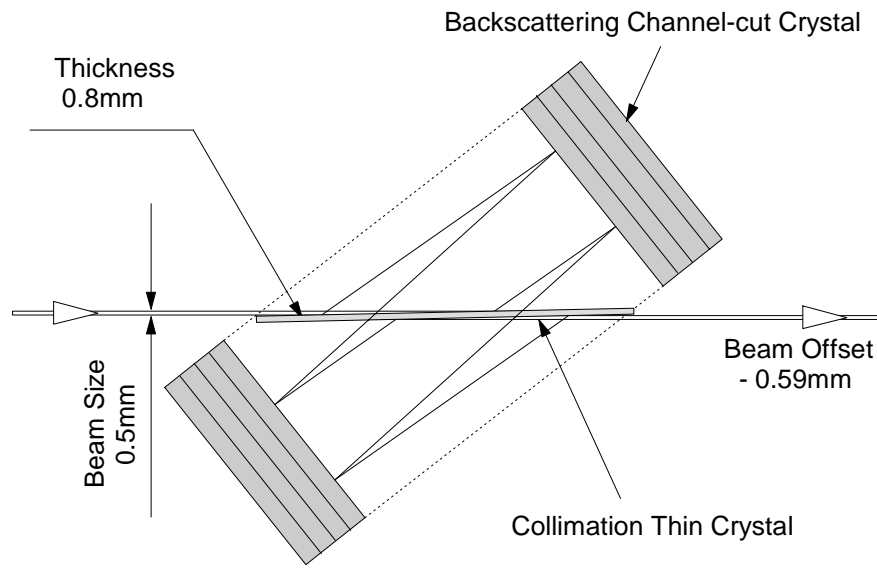


Fig. 5.4 ^{201}Hg (26.274 keV) 用高分解能モノクロメーターのスケッチ (尺度 1/1)
 ビームコリメーション用の厚さ 0.8 mm の結晶と高分解能を達成させるためのモノリシックチャンネルカット結晶より構成される．コリメーション結晶は反射と透過を同時に達成させる．いずれの結晶もシリコンで、それぞれ、(4 4 4) 面の非対称反射 ($b = -1/25.5$) と (20 8 8) 面の対称反射を用いて入射から出射まで合計で 4 回の反射と 1 回の透過をおこなう．垂直方向の入射ビームは、第一結晶により垂直方向 0.5 mm の巾で受け入れられ、出射ビーム高さは入射ビーム高さに対して、0.6 mm 下方に位置する．

Refleciton	Si(4 4 4)	Si(20 8 8)
Purpose	medium-resolution and collimation	high-resolution
Bragg angle, θ_B	17.514°	86.478°
Asymetry angle, α	16.26°	0°
Grazing angle, $\theta_B - \alpha$	1.25°	86.478°
d (Å)	0.783909	0.236357
Strutcure factor, F (electrons)	(-33.218, -0.2171)	(-1.2405, -0.0326)
Angular acceptance, $\Delta\theta_{in}$ (μrad)	7.270	0.252
Outgoing divergence, $\Delta\theta_{out}$ (μrad)	0.286	0.252
Band width (FWHM), ΔE (meV)	120.125	0.41
$\Delta E/\Delta\theta$ (meV/μrad)	83.27	1.62

Table 5.3 ^{201}Hg (26.274 keV)用高分解能結晶分光器の仕様 (T = 300 K). ^{a)}

ターが取り付けられている。格子定数が一定になるように温度差を解消させることによって極めて効果的にビームの強度低下を防ぐことができる。この分光器の全体のエネルギー分解能は、計算値で 0.46 meV (FWHM) である。

^{a)} 異常分散項 f' と f'' は 計算コード FPRIME [39]を用いた．

5.4.2 ^{201}Hg (26keV) 核用高分解能モノクロメーターの製作

Fig.5.4 のモノクロメーターの加工は、独立行政法人理化学研究所X線干渉光学研究室に整備されている精密結晶加工装置を用い、ディスク状のダイヤモンド砥石によって切り出した。

使用した結晶は、 ϕ 4 inch の FZ 法による Si(111) インゴットからチャンネルカット結晶を、同じく ϕ 4 inch の FZ Si(111) インゴットから薄板結晶を切り出した。結晶の回折面を Fig.5.5 に示す。反射面は、ディフラクトメーターを用いて 0.05° の精度で切り出した。結晶は、加工歪みを取り除く目的で弗硝酸 (弗素:硝酸 = 1:5) によるケミカルエッチングをおこなった。薄板結晶は入射角 1.25° という低角でX線を受け入れるため、X線の反射率は表面の平坦さと表面粗さに非常に敏感になり分光器の性能を大きく左右する。そのため、薄板結晶には無歪鏡面研磨加工を施した。実験時にセットアップした際の写真を Fig.5.6 に示す。

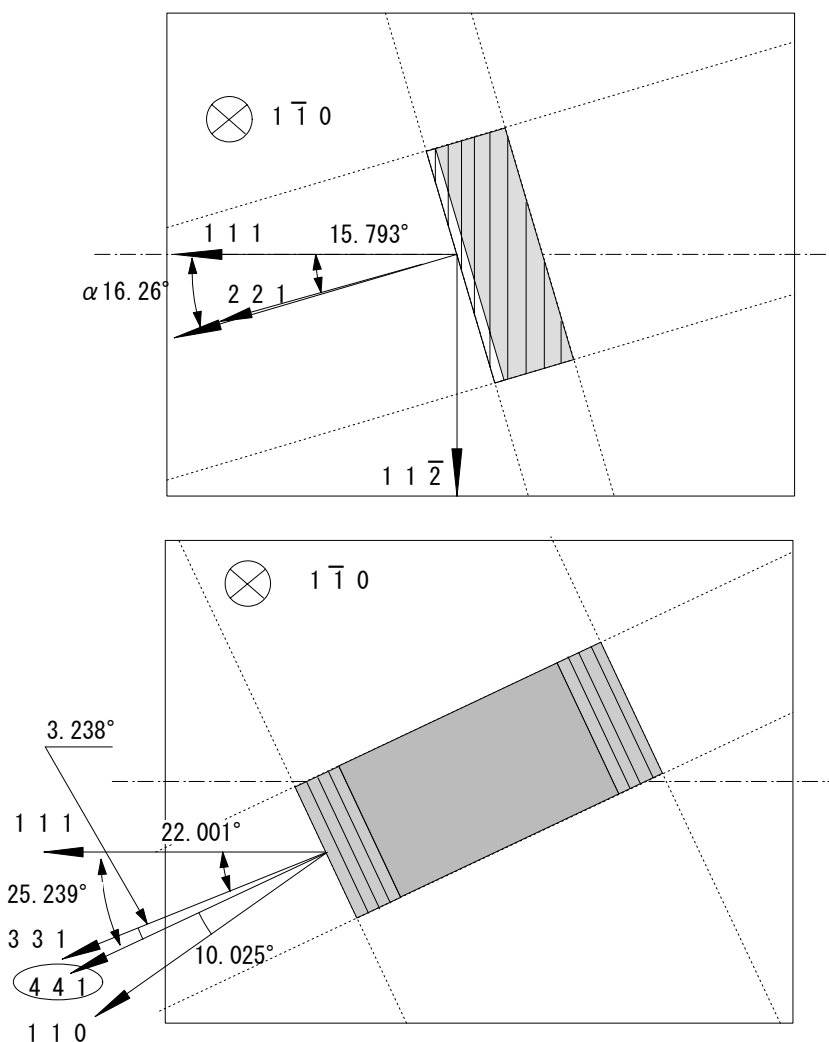


Fig. 5.5 ^{201}Hg (26.274 keV) 用の高分解能モノクロメーターの ϕ 4 inch Si(111) インゴットからの切出面 .
(上)薄板結晶、(下)チャンネルカット結晶
斜線部は利用する回折網を模式的にあらわす、それぞれ、(4 4 4) と (16 16 4) ((20 8 8)) 面 .

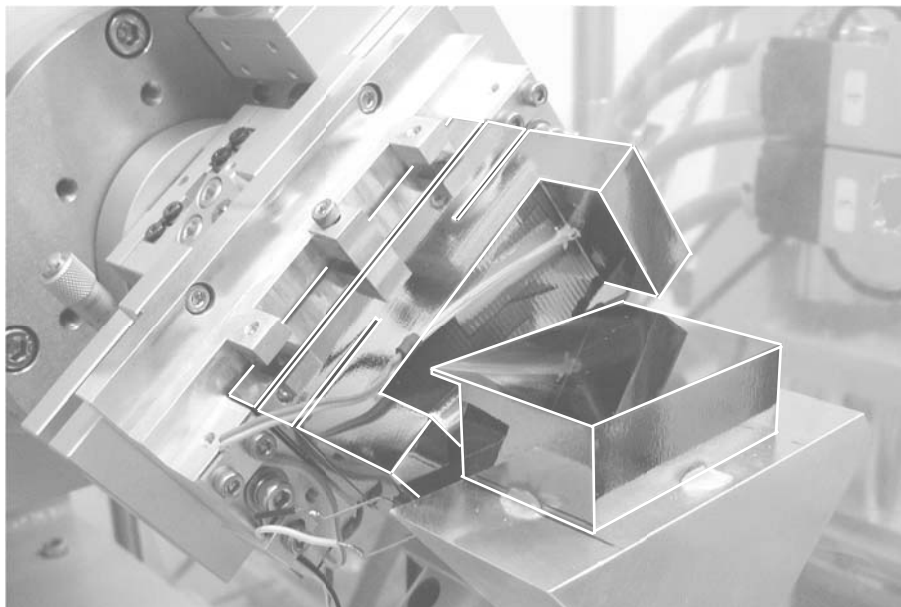


Fig. 5.6 ^{201}Hg (26.274 keV)用の高分解能モノクロメーターをセットアップしたようす

5.5 ^{201}Hg (26keV) の遷移エネルギーの決定 2

高分解能結晶分光器を用いた遷移エネルギーの精密な決定はBond 法 [40] によりおこなった。Bond の方法は格子定数の精密測定に利用されるが、格子定数が正確に判明している結晶を用いることで逆に入射エネルギーを精密に求めることが可能になる。実際には、Fig.5.7 のように入射ビームを挟んだ上跳ねと下跳ねの 2 つの Bragg 角(R_1, R_2) から、実際の Bragg 角を(5.1) のように見積もられる。

$$\theta_B = 90^\circ - \frac{|R_1 - R_2|}{2} \quad (5.1)$$

ここで、ゴニオメータの回転シャフトは回折面と平行になっているという条件の下で行っている。測定値から得られた Bragg 角は $\theta_B = 86.62(1)^\circ$ である。また実験ハッチ内の温度と、さらにこれまでに得られているシリコンの格子定数 [41] および熱膨張係数 α [42] を用いて、 $T = 300 \text{ K}$ における $\text{Si}(20\ 8\ 8)$ 面の格子間隔は $d_{\text{Si}(20\ 8\ 8)} = 0.23636 \text{ \AA}$ と与えられ

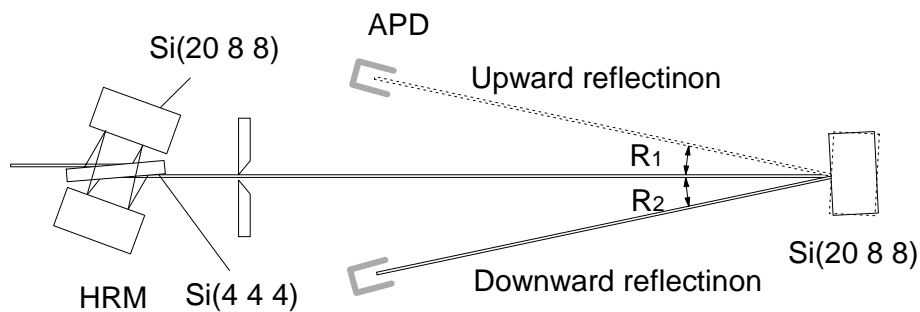


Fig. 5.7 Bond 法による ^{201}Hg (26.274 keV) 励起エネルギーの精密測定
 ^{201}Hg の核励起を観測した際の高分解能分光器をそのままの状態で保持し、後置光学系として 1 つの $\text{Si}(20\ 8\ 8)$ 結晶を用いて二つの Bragg 角 (R_1, R_2) を求める(本文参照)。

る。屈折の寄与は誤差の範囲に入っているので無視できる。Bragg の法則により、共鳴の波長は $\lambda = 0.471898(5) \text{ \AA}$ で、これに対応する ^{201}Hg の遷移エネルギーは最終的に sub-eV の精度で $E = 26.2738(3) \text{ keV}$ と決定された。

5.6 ^{201}Hg (26.274 keV)用高分解能モノクロメーターの分解能評価

高分解能モノクロメーターの後置光学系として Fig.5.8 のように (20 8 8) 反射の 2 つの Si 結晶を (+, +) 配置で設置し、反射を確認した後固定する。これらは、モノクロメーターを出射したビームのアナライザーとなる。高分解能モノクロメーターを構成する外側のチャンネルカット結晶をロッキングさせることによって、この結晶分光器の分解能を求めることが可能となる。ここで、測定で得られたエネルギーは、計算値 0.46 meV に対して 1.2 meV (FWHM) であった。実際、これと同じデザインである高分解能モノクロメーター [37, 43] は理論値通り十分機能しており、これらの拡張実験であること、さらに下流に設置した Si(20 8 8) 結晶の精密な温度コントロール (< 1 mK) が行われなかったことを考慮にいと、この分光器がもつ分解能は、設計値により近く、ほぼ確実に 1 meV を下回るはずである。このレベルの分解能ならば、多くの物質の動的構造研究に対して十分に適用可能であるといえる。

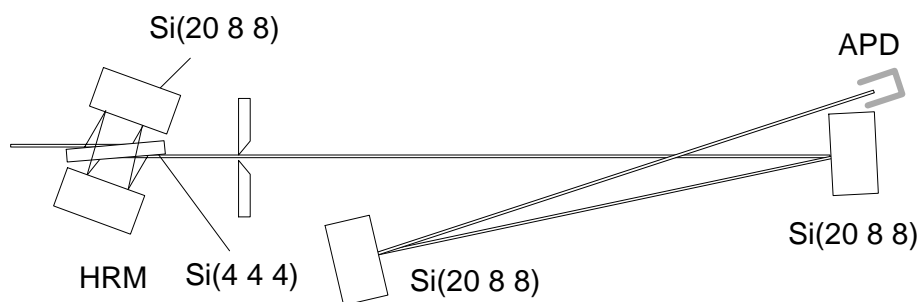


Fig. 5.8 ^{201}Hg (26.274 keV)用高分解能モノクロメーターの分解能関数測定
高分解能モノクロメーターのエネルギー分解能は、(+,+) 配置による 2 つの Si(20 8 8) 結晶を加え、これらをアナライザーとして用いることによって分解能の評価をおこなった(本文参照)。

5.7 核共鳴非弾性散乱法

5.7.1 原理

核共鳴非弾性散乱 X 線強度は、次式で表される。

$$I(E) = I_0 \beta \sigma(E) \quad (5.2)$$

ここで、 $I(E)$ は、試料との間にエネルギー E の授受をして共鳴条件を達成し、時間遅延して観測される光子、 I_0 は、全入射光子、 β は、共鳴原子核の自然含有率もしくは

は濃縮率、 $\sigma(E)$ は、共鳴エネルギーに対して E だけ入射光子にオフセットがついた際に観測される共鳴原子核の全散乱断面積である。測定強度は、共鳴核原子の吸収断面積と共にフォノン、拡散に関係したエネルギー吸収確率で関係づけられ、次式で表される。

$$\sigma(\mathbf{k}, E) = \sigma_0 \frac{\alpha}{1 + \alpha_T} \frac{\pi}{2} \Gamma \eta_f S(\mathbf{k}, E) \quad (5.3)$$

ここで、(5.3) 式の右辺において $S(\mathbf{k}, E)$ だけが動的構造に依存し、それ以外は共鳴核に依存する。 σ_0 は、共鳴核固有の値をもつ共鳴吸収断面積であり、次式で表される。

$$\sigma_0 = \frac{\pi}{2} \left(\frac{hc}{E_0} \right)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{\Gamma_r}{\Gamma} \quad (5.4)$$

α と α_T は、脱励起過程における電子と核蛍光への部分内部転換係数、全内部転換係数、 Γ と Γ_r は、自然幅、 η_f は蛍光電子収率、 E_0 は励起エネルギー、 I_e, I_g は、原子核の基底状態、励起状態のスピン状態、 h はプランク定数、 c は光速である。(5.3) 式の $S(\mathbf{k}, E)$ は、フォノン、拡散による吸収確率である。共鳴核の励起寿命は、典型的に ~ 10 ns 程度のオーダーなので、吸収断面積は本質的に共鳴核に対する自己相関関数である。核共鳴散乱断面積 $\sigma(E)$ の中の $S(\mathbf{k}, E)$ は、(5.5) 式のように van Hove の自己時空相関関数 $G_s(\mathbf{r}, t)$ とフーリエ変換の関係にある [44]。

$$S(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{2\pi} \int dt d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - Et/\hbar)} G_s(\mathbf{r}, t) \quad (5.5)$$

これは、原子核の共鳴吸収が非干渉過程によって起こることによる。

$S(\mathbf{k}, E)$ の k 依存性は、唯一入射光子の波数ベクトル k によって決まり、単結晶試料の場合は、入射方向を変えることによって変更可能となる。系が等方性である場合は、 k 依存性はなくなる。 k の大きさは、共鳴核の励起エネルギーによって決定され変更できない。一般的に、多くの共鳴核の励起エネルギーは硬 X 線領域にあり、 k は大きい値をとる。そのため、固体の場合、着目している空間スケールは、通常単位胞の大きさに比べてずっと小さい。液体では、多くの場合、理想気体極限における自由粒子的なダイナミクスとなる。

フォノン吸収確率は、弾性成分、非弾性成分をもち、等方性固体試料の場合次式のように分離される。

$$S(E) = f_{LM} \delta(E) + S'(E) \quad (5.6)$$

ここで、 f_{LM} は、Lamb-Mössbauer 因子 (γ 線核共鳴無反跳分率)、 $\delta(E)$ は、Dirac のデルタ関数で弾性項 (zero-phonon term) を表す。 $S'(E)$ は、非弾性項であり、多重フォノン (n-phonon) 過程^{d)} によるフォノンの生成もしくは消滅を表す。スペクトルの非弾性成分は一フォノン過程 $S'_1(E)$ と多重フォノン過程 $S'_n(E)$ から成り、次式のように表される。

$$S'(E) = S'_1(E) + S'_2(E) + S'_3(E) + \dots \quad (5.7)$$

ここで、n-フォノン項は、次式で表される。

$$S'_n(E) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} S'_1(E') S'_{n-1}(E - E') dE' \quad (n \geq 2) \quad (5.8)$$

^{d)} 多重フォノンからの相対的寄与は、n-フォノン項の場合 $(-\ln f_{LM})^n / n$ である。 γ 線核共鳴無反跳分率 f_{LM} が 1 に近ければ、(5.6) 式の展開は直ぐに収束し、低次のフォノン過程のみを考えればよい。しかし、 f_{LM} が小さければ、(5.6) 式の展開はゆっくりと収束し、高次のフォノン過程まで考慮しなければならない。

$$S'_1(E) = \frac{E_R f_{LM} \mathcal{D}(E)}{3E(1 - e^{-E/k_B T})} \quad (5.9)$$

ここで、 $\mathcal{D}(E)$ は一フォノンの状態密度で、 $\mathcal{D}(E)$ の導出については、文献 [4, 45, 46] に詳しく述べられている。実験より得られる一フォノンの吸収断面積 $S(E)$ からフォノン振動状態密度 $\mathcal{D}(E)$ が求まることにより、物質の基本特性である比熱、エントロピー、音速等の物理量が導出できる。

5.7.2 共鳴散乱断面積とカウントレート

Table 5.4 に ^{201}Hg の吸収・散乱断面積等について、電子蓄積リング 203 バンチモード (パルスレート 42.4 MHz)、蓄積リング電流 100 mA に対して見積った値を示す。 ^{201}Hg は、 $E_0 = 26.274$ keV、 $\Gamma = 1450$ neV、 $\sigma_0 = 6.8 \times 10^{-20}$ (cm²) であるのに対して、代表的な Mößbauer 核である ^{57}Fe では、 $E_0 = 14.4125$ keV、 $\Gamma = 4.66$ neV、 $\sigma_0 = 2.56 \times 10^{-18}$ (cm²) となり、共鳴核固有の断面積 σ_0 だけ考えても、2 桁も異なる。

また、シンクロトロン放射光による核共鳴励起情報としてビームラインと分光器の違いによるシグナル強度 (実測値) について Table 5.5 に示す。シグナル強度が弱いため、高分解能モノクロメーターを利用する際はビームライン BL19LXU の長尺アンジュレーター光源を用いる利点は大きい。

Isotope	σ_0 ^{a)}	σ_{rs} ^{b)}	$\sigma_{I.C.}$ ^{c)}	σ_{el} ^{d)}	$\sigma_{rs+I.C.}/\sigma_{el}$ ^{e)}
^{201}Hg	6.8	2.6	2.0	1.3	1.6

Table 5.4 ^{201}Hg 吸収・散乱断面積 電子蓄積リング 203 バンチモード (パルスレート 42.4 MHz)、蓄積リング電流 100 mA における見積もり、それぞれの値の意味及び単位については脚注に記載した。

Count rate (Hz)	Optics	Beamline
2.7	after 40 meV optics	BL35XU
0.2	after HRM optics	BL35XU
1.5	after HRM optics	BL19LXU

Table 5.5 核共鳴散乱強度の実測値

^{a)} 共鳴吸収 (resonant absorption) 断面積 ($\times 10^{-20}$ cm²)

^{b)} 共鳴散乱 (resonant scattering) 断面積 ($\times 10^{-26}$ cm²)

^{c)} 内部転換散乱 (internal conversion scattering) 断面積 ($\times 10^{-26}$ cm²)

^{d)} 非共鳴電子散乱 (non-resonant electronic scattering) 断面積 ($\times 10^{-20}$ cm²)

^{e)} シグナル ノイズ比 (signal to background ratio) ($\times 10^{-6}$)

5.8 ^{201}Hg 核を用いた動的構造研究

核共鳴非弾性散乱法 (NRIXS) を用いた動的構造の測定は、SPring-8 の RIKEN SR Physcis Beamline (BL19LXU) [47] でおこなった。BL19LXU がもつ 27 m 長のアンジュレータは BL35XU の 4.5 m 長のものと比較すると約 3 倍高いフラックスを提供する。ここで、用いたビームのサイズは $H\ 0.5 \times V\ 0.5\ \text{mm}^2$ である (水平方向のサイズは二結晶分光器の最大冷却能によって限定される)。電子蓄積リングの運転は 203 バンチモードで、これはすでに述べたように BL35XU において ^{201}Hg の核励起を確認した際の運転モードと同じで、203 の電子バンチが蓄積リングを等間隔で周回するモードである (放射光パルスレート 42.4 MHz)。核共鳴非弾性散乱法の技術的な説明については文献 [2] の中に詳細に記載されている。核共鳴非弾性散乱法の実験セットアップについて Fig.5.9 に模式図を示す。

本節では、液体水銀の他に個体の試料として $\alpha\text{-HgS}$ についても測定を行った。ここで、用いた試料には、 ^{201}Hg アイソトープの濃縮は行っていない。したがって、これから述べるデータは、自然含有率 $\beta = 13\ \%$ における測定結果である。等方的に散乱される非干渉性散乱は、検出器を試料に近づけることによってその立体角を大きくでき、検出効率を上げることが可能となる。本実験では、試料に対して 1.5 mm 下に検出素子が位置するように設置した。これにより、 $\pi\ \text{srad}$ 程度の立体角をカバーできる。また、内部転換係数 α が非常に大きいため、APD が検出する脱励起過程は主に Hg の L 蛍光 X 線 (L_α (9.9 keV)、 L_β (11.8 keV)、 L_γ (13.8 keV)) によるものとなる。核共鳴散乱とバックグラウンドとなる電子散乱を分離するのに使用されるディレイゲートは、シンクロトロン放射光の入射イベント (プロンプト光: 瞬間的に応答する電子による散乱) に対して約 2 ns 後に開かれる。既に述べたように、Si(20 8 8) による背面反射結晶は両端の反射表面の温度が同じ格子間隔 d をもつように制御し [37]、同時に温度をモニターする。温度変化によるエネルギーのずれを考慮して後でエネルギー補正をおこなう。

高分解能モノクロメーターを出射した X 線ビームの強度は、平均蓄積電流値 80 mA に対して $1.3 \times 10^8\ \text{photons/s}$ であった。プロンプト光の強度 $4 \times 10^5\ \text{Hz}$ に対して、lig-Hg、HgS のシグナル強度は、両者ともピーク位置において 1.5 Hz であった。

各スキャンのエネルギーステップは $0.25\ \mu\text{rad}$ (≈ 70 万分の 1 度) であり、一回のスキャンに要する時間は平均して 40 分であり、これを 14 回走査し、ピーク位置が一致するようにエ

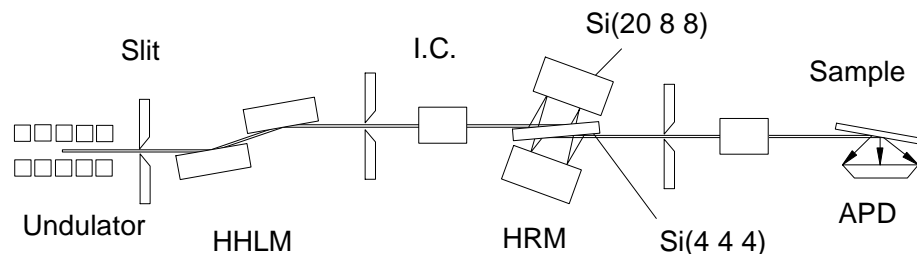


Fig. 5.9 核共鳴非弾性散乱実験セットアップ

Undulator: BL35XUで4.5 m長のアンジュレータ、BL19LXUでは27 m長の長尺アンジュレータ、HHLM: 高熱負荷モノクロメーター、HRM: コンパクト高分解能モノクロメーター、APD: 高速アバランシェフォトダイオード検出器、Slit: スリット系。

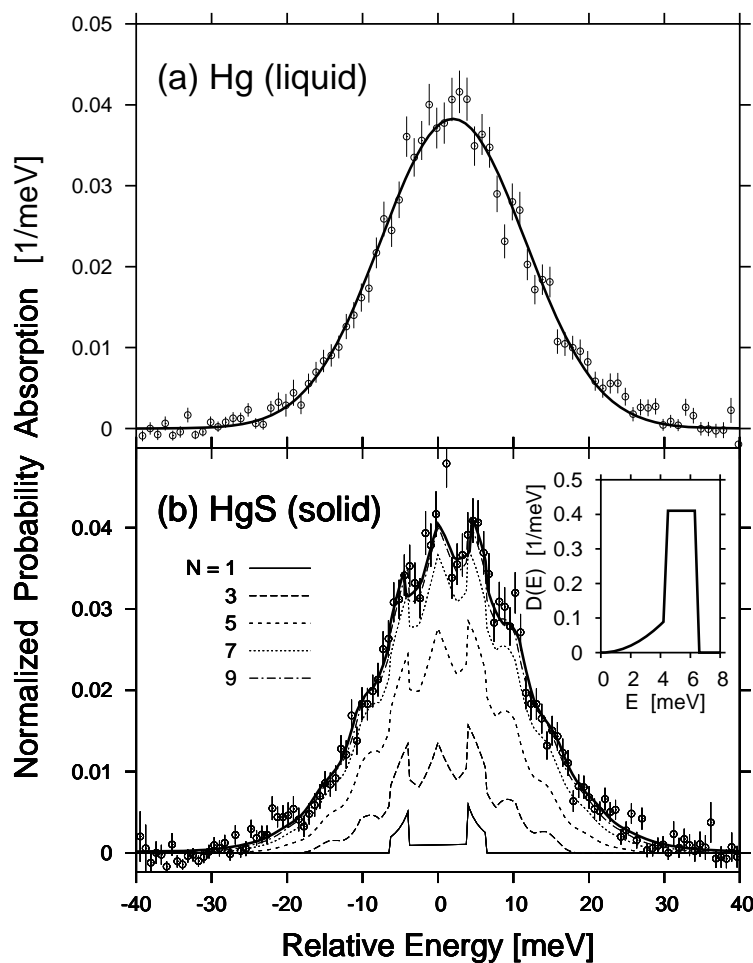


Fig. 5.10 放射光核共鳴非弾性散乱法による(a) liq-Hg (b) α -HgS のエネルギースペクトル ($T = 300$ K) (b)の挿入図は簡単なモデルを用いて多重散乱の補正をおこない、最適化された1フォノン状態密度 $D(E)$ (本文参照) . $N = 1, 3, 5, \dots$ は多重散乱の和 $f_{LM} \sum_{n=1}^N S^{(n)}(E)$ の寄与 . 計算された曲線には、弾性ピークは含まれていない。また、表示したスペクトルはバックグラウンドレベル $\sim 0.002 \text{ meV}^{-1}$ が差し引かれている .

エネルギー校正して重ね合わせた。さらに、スペクトルの1次のモーメント ($\int_{-\infty}^{\infty} ES(E)dE$) が ^{201}Hg の反跳エネルギー $E_R = 1.844 \text{ meV}$ ($E_R = \hbar^2 k^2 / 2M$, M : ^{201}Hg の質量) となるように相対的なエネルギー補正をおこなった。

Fig.5.10 に $T = 300$ K における ℓ -Hg と HgS について測定した核共鳴非弾性吸収分率を規格化して示した。 ℓ -Hg のスペクトルは E_R を中心にガウス関数的な分布をする。一方、HgS ではシャープな弾性ピークの他に $\pm 4 \text{ meV}$ 近傍に2つの比較的明瞭なピークが認められた。

5.8.1 液体試料への適用： ℓ -Hg

核共鳴散乱でみた液体水銀 (Fig.5.10 (a)) のふるまいは、短時間でしかも、遷移エネルギーが高いため $k = 2\pi/\lambda = 13.3 \text{ \AA}^{-1}$ と、大きな運動量をもつ。そのため、フォノンのような集団励起ではなく一原子のダイナミクスとして観測される。つまり、散乱される原子は散乱時間の間に平均自由行程に比べて極く短距離を移動するのみである。したがって、核共鳴散乱でみる液体水銀のダイナミクスは一原子自由原子気体として近似でき、観測されるスペクトルは Hg 原子の運動量分布プロファイルをあらわす。実空間 \mathbf{r} と時間領域 t で表した自己時空相関関数 $G_s(\mathbf{r}, t)$ は、次の (5.10) 式で記述される。

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T t^2} \right) \exp \left(-\frac{m}{2k_B T} \frac{r^2}{t^2} \right) \quad (5.10)$$

実験においては、(5.10) 式のフーリエ変換 (5.11) 式の形が運動量 エネルギー領域で観測される。

$$S_s(k, E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu}} \exp \left[\frac{-(E - E_R)^2}{2\mu} \right] \quad (5.11)$$

ここで、 $\mu = \frac{4}{3}E_k E_R$ 、 E_k は ^{201}Hg 原子の平均の運動エネルギーである。Fig.5.10 (a) の実線は、(5.11) 式によってフリーパラメータ E_k を最適化した結果である。フィッティングの結果 ($\chi^2 = 1.0$) は Gauss プロファイルで非常によく再現されている。フィッティングパラメータの結果から ^{201}Hg 原子の平均の運動エネルギーは、 $E_k = 37.4(1.1) \text{ meV}$ であり、これは理想気体の場合の計算値 $\bar{E} = 38.8 \text{ meV}$ よりわずかに小さい。

5.8.2 固体試料への適用： α -HgS

Fig.5.10 (b) のスペクトルは、 β -Sn の核共鳴非弾性散乱スペクトル [35] でみられる ^{119}Sn 核と類似した強い多重フォノンの存在を示している。調和近似によるスペクトルは、フォノン状態密度 (DOS) に温度占有因子を畳み込ませることによって再現することができる [48, 49]。核共鳴非弾性散乱の測定については、文献 [4, 45, 46] において詳細に議論されており、核共鳴非弾性散吸収分率 $W(E)$ は、次式 (5.12) 式のように弾性成分と多重散乱展開の和で与えられる。

$$W(E) = f_{LM} \left(\delta(E) + \sum_{n=1}^{\infty} S^{(n)}(E) \right) \quad (5.12)$$

ここで、 f_{LM} は Lamb-Mössbauer 因子 (無反跳分率)、 n は n 次の多重フォノン過程を表す。(5.12) 式の括弧内の第二項は、次の (5.13)、(5.14) 式で与えられる。

$$S^{(1)}(E) = E_R \frac{E}{[1 - \exp(-\beta E)]} \frac{\mathcal{D}(|E|)}{E^2} \quad (5.13)$$

$$S^{(n)}(E) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} S^{(1)}(E') S^{(n-1)}(E - E') dE' \quad (n \geq 2) \quad (5.14)$$

ここで、 $D(|E|)$ は 1 フォノンの状態密度 (DOS)、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ 、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。弾性ピークを取り除いた後、反復手続きにより多重フォノンから、1 フォノンを分離できる。また、実測値に対するフィッティングの結果 ($\chi^2 = 0.7$) は極めてよい。ここで、多重フォノン展開の項 $f_{\text{LM}} \sum_{n=1}^{\infty} S^{(n)}(E)$ について $N = 80$ まで考慮した。しかし、 $N = 17$ 以上の寄与はほとんどわずかであった。図中の太い実線は、Fig.5.10 (b) 挿入図の DOS を用いてフィッティングをおこなった結果である。この種の DOS のふるまいは、ゾーンセンターの伝搬モードからはずれた音響モードによる強い平坦化もしくは、このエネルギーに水銀原子の振動の光学バンドが存在していることに一致する。実際、 α -HgS (cinnabar) のゾーン中心光学フォノンがこれまでに議論され、約 4 meV における光学モード (3 回回転軸に関する螺旋回転モード) が求められており [50]、本研究の結果と符合する。

平均の Lamb-Mössbauer 因子 f_{LM} は、Fig.5.10 (b) 挿入図のフォノン状態密度 $D(|E|)$ を用い次式 (5.15) 式により求まる [49]。

$$f_{\text{LM}} = \exp \left(-E_R \int_0^{\infty} \frac{D(|E|)}{E} \frac{1 + e^{-\beta E}}{1 - e^{-\beta E}} dE \right) \quad (5.15)$$

得られた f_{LM} は、 $f_{\text{LM}} = 0.5 - 1.0 \%$ である。このとき、対応する平均自乗変位 $\langle u_{\text{Hg}}^2 \rangle$ は次の (5.16) 式の関係

$$f_{\text{LM}} = \exp \left(-k^2 \langle u_{\text{Hg}}^2 \rangle \right) \quad (5.16)$$

により、 $\langle u_{\text{Hg}}^2 \rangle = 0.026 - 0.030 \text{ \AA}^2$ と見積ることができる。また、Debye 温度 Θ_D は、次の (5.17) 式

$$f_{\text{LM}} = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k_B \Theta_D} \left(1 + \frac{4T^2}{\Theta_D^2} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \right] \quad (5.17)$$

により、 $\Theta_D = 85 - 92 \text{ K}$ とおおよその値が求まった。

5.9 まとめ

シンクロトロン放射光を利用して 26.3 keV 準位の ^{201}Hg 核からの核共鳴性散乱を初めて観測することに成功した。ここでこの共鳴核の寿命は 0.9 ns (半減期 650 ps) であり、シンクロトロン放射光を用いてこれまでに観測された Mössbauer 核と比べ極めて速い寿命をもつ共鳴励起を観測することができた。また、 ^{201}Hg 核用に高分解能モノクロメーターを新たに製作し、励起エネルギーを精密に決定した。この高分解能モノクロメーターを用い、さらに高速 APD 検出器と 27 m 長のアンジュレーターからの高輝度X線源を組み合わせることにより、meV オーダーでの核共鳴非弾性散乱スペクトルを得ることに成功した。その結果、放射光核共鳴散乱分野に新たな核種が加わったことになり、 ^{201}Hg 核を用いた物性研究が発展していくことが期待できる。この研究に適用された測定技術は、その他の寿命の極く短い共鳴核への適用が十分可能である結果を得た。今後、高速応答かつ検出効率の高い検出器の開発により、 ^{201}Hg 核を用いた研究が促進されと考えられる。

参考文献

- [1] E. Gerdau, R. Rüffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C. P. Klages, and J. P. Hannon. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 54, p. 835, 1985.
- [2] *Hyperfine Interact.*, Vol. 123-125, , 1999-2000. edited by E. Gerdau and H. de Waard.
- [3] J. B. Hastings, D. P. Siddons, U. van Bürck, R. Hollatz, and U. Bergmann. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 66, p. 770, 1991.
- [4] M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X. W. Zhang, and M. Ando. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, p. 3828, 1995.
- [5] H. K. Mao, J. Xu, V. V. Struzhkin, J. Shu, R. J. Hemley, W. Sturhahn, M. Y. Hu, E. E. Alp, L. Vocadlo, D. Alfè, G. D. Price, M. J. Gillan, M. Schwoerer-Böhning, D. Häusermann, P. Eng, G. Shen, H. Giefers, R. Lübbes, and G. Wortmann. *Science*, Vol. 292, p. 914, 2001.
- [6] B. Roldan Cuenya, W. Keune, W. Sturhahn, T. S. Toellner, and M. Y. Hu. *Phys. Rev. B*, Vol. 64, p. 235321, 2001.
- [7] A. I. Chumakov, I. Sergueev, U. van Bürck, W. Schirmacher, T. Asthalter, R. Rüffer, O. Leupold, and W. Petry. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 92, p. 245508, 2004.
- [8] A.I. Chumakov, A. Q. R. Baron, J. Arthur, S. L. Ruby, G. S. Brown, G. V. Smirnov, U. van Bürck, and G. Worthman. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 75, p. 549, 1995.
- [9] W. Sturhahn, E. Gerdau, R. Hollatz, R. Rüffer, H. D. Rüter, and W. Tolksdorf. *Europhys. Lett.*, Vol. 14, p. 821, 1991.
- [10] R. L. Cohen, G. L. Miller, and K. W. West. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 41, p. 381, 1978.
- [11] A. I. Chechin, N. V. Andronova, M. V. Zelepukhin, A. N. Artem'ev, and E. P. Stepanov. *Pis'ma Zh. Eksp. & Teor. Fiz.*, Vol. 37, p. 531, 1983. Translation: JETP Lett. 37 633 (1983).
- [12] O. Leupold, J. Pollman, E. Gerdau, H. D. Rüter, G. Faigel, M. Tegze, G. Bortel, R. Rüffer, A. I. Chumakov, and A. Q. R. Baron. *Europhys. Lett.*, Vol. 35, p. 671, 1996.
- [13] I. Koyama, Y. Yoda, X. W. Zhang, M. Ando, and S. Kikuta. *J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p. 6297, 1996.
- [14] S. Kitao, T. Mitsui, and M. Seto. *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 69, p. 683, 2000.
- [15] E. E. Alp, T. M. Mooney, T. Toellner, W. Sturhan, E. Withoff, R. Röhlberger, and E. Gerdau. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 70, p. 3351, 1993.
- [16] S.Kikuta. *Hyp. Interact.*, Vol. 90, p. 335, 1994.
- [17] D. Ishikawa, A. Q. R. Baron, and T. Ishikawa. *Phys. Rev. B*, Vol. 72, p. 140301(R), 2005.

- [18] R. B. Firestone and V. S. Shirley. *Table of Isotopes*. John Wile & Sons, Inc., New York, 1996. 8th ed.
- [19] M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, R. Haruki, T. Mitsui, Y. Yoda, X. W. Zhang, and Yu. Maeda. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, p. 566, 2000.
- [20] P. Schüler, K. Hardt, C. Günther, K. Freitag, H. Niederwestberg P. Herzog, H. Reif, E. B. Shera, and M. V. Hoehn. *Z. Phys.*, Vol. A313, p. 305, 1983.
- [21] H. Langlois, B. Ayrault, F. Lefin, and Y. Toudic. *Phys. Status Solidi B*, Vol. 60, p. 821, 1973.
- [22] J. Sapriel. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 19, p. 533, 1971.
- [23] T. Huang and A. L. Rulff. *J. Appl. Phys.*, Vol. 54, p. 5459, 1983.
- [24] S. P. Cramer. (private communication).
- [25] A. Q. R. Baron. *Hyperfine Interact*, Vol. 125, p. 29, 2000.
A. Q. R. Baron, M. Yabashi, T. Kudo and T. Ishikawa, SPring-8 Annual Report 1999, pp149-150.
- [26] The S5344LC from Hamamatsu Photonics; time resolution: 140 ps (FWHM).
- [27] S. Kishimoto. *Nucl. Instrum. and Meth.*, Vol. A 351, p. 554, 1994.
- [28] A. Bockisch, M. Miller, K. P. Lieb, and K. Heyde. *Phys. Lett.*, Vol. 90B, p. 61, 1980.
- [29] G. Faigel, D. P. Siddons, J. B. Hastings, P. E. Haustein, J. R. Grover, J. P. Remeika, and A. S. Cooper. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 58, p. 2699, 1987.
- [30] T. Ishikawa, Y. Yoda, K. Izumi, C.K. Suzuki, X.W. Zhang, M. Ando, and S. Kikuta. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 63, p. 1015, 1992.
- [31] T. S. Toellner, T. M. Mooney, S. D. Shastri, and E. E. Alp. *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, Vol. 1740, p. 218, 1992.
- [32] T. M. Mooney, T. S. Toellner, W. Sturhahn, E. E. Alp, and S. D. Shastri. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 347, p. 348, 1994.
- [33] T. S. Toellner, M. Y. Hu, W. Sturhahn, K. Quast, and E. E. Alp. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, p. 2112, 1997.
- [34] T. S. Toellner. *Hyperfine Interact.*, Vol. 125, p. 3, 2000.
- [35] A. I. Chumakov, A. Barla, R. Rüffer, J. Metge, H. F. Grünsteudel, H. Grünsteudel, J. Plessel, H. Winkelmann, and M. M. Abd-Elmeguid. *Phys. Rev. B.*, Vol. 58, p. 254, 1998.
- [36] M. Yabashi and T. Ishikawa. SPring-8 Annual Report 1999, pp151-152.
- [37] A.Q.R. Baron, Y. Tanaka, D. Ishikawa, D. Miwa, M.Yabashi, and T. Ishikawa. *J. Synchrotron Rad.*, Vol. 8, p. 1127, 2001.

- [38] M. Yabashi, Tamasaku, S. Kikuta, and T. Ishikawa. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 72, p. 4080, 2001.
- [39] D. T. Cromer and D. Liberman. the pioneering anomolous-scattering-factor code FPRIME and associated datebase due to (Cromer and Liberman *J. Chem. Phys.* vol. 53, pp 1891-1898 (1970)) and include a modified version of the code (Cromer, *J. Appl. Cryst.* Vol.16, pp 437, (1983)).
- [40] W.L. Bond. *Acta Cryst.*, Vol. 13, p. 814, 1960.
- [41] K. G. Lyon, G. L. Salinger, and C. A. Swenson. *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, p. 865, 1977.
- [42] D. Windisch and P. Becker. *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 118, p. 379, 1990.
- [43] D. Miwa. Master's thesis, Himeji Institue of Technology, 2002.
- [44] L. Van Hove. *Phys. Rev.*, Vol. 95, p. 249, 1954.
- [45] W. Sturhahn, T. S. Toellner, E. E. Alp, X. Zhang, M. Ando, Y. Yoda, S. Kikuta, M. Seto, C. W. Kimball, and B. Dabrowski. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, p. 3832, 1995.
- [46] A.I. Chumakov and W. Sturhahn. *Hyperfine Interact.*, Vol. 123/124, p. 781, 1999.
- [47] M. Yabashi, T. Mochizuki, H. Yamazaki, S. Goto, H. Ohashi, K. Takeshita, T. Ohata, T. Matsushita, K. Tamasaku, Y. Tanaka, and T. Ishikawa. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Vol. 467-468, p. 678, 2001.
- [48] A. Sjölander. *Arkiv Fysik*, Vol. 14, p. 315, 1958.
- [49] K. S. Singwi and A. Sjölander. *Phys. Rev.*, Vol. 120, p. 1093, 1960.
- [50] M. A. Nusimovici and G. Gorre. *Phys. Rev. B*, Vol. 8, p. 1648, 1973. and references therein.

第6章 総括

本章では、本学位論文を総括し、残された今後の課題及び展望について述べる。

第1章では、低密度化金属流体がどのような特異な特徴をもち研究者の注目を集めるかその研究背景について詳述した。その中でも特に注目されている最近のトピックスはミクロスコピックな流体水銀の構造研究であり、その内容について詳細に述べた。これは、独自に開発された高圧容器とサファイア製試料容器による高温高圧実験技術をシンクロトン放射光と組み合わせるによって可能になったもので、超臨界領域を含めた極限環境下における金属流体の精度良い測定が行われている。これらの研究の最も注目に値する点は、金属 非金属転移に連動して現れる配位数の不均質な減少や、臨界密度ゆらぎとは異なるゆらぎの存在、そしてゆらぎの大きさ、ゆらぎの相関長等に現れる非常に興味深い結果である。金属 非金属転移は伝導性流体がもつ最も本質的な物理現象であり、動的構造の観点からもそのメカニズムに対する解明に向けた新たな知見が得られるものと期待される。また、その必要がある。本研究では、高分解能X線非弾性散乱法を用いたアトミックススケールかつサブピコ秒での動的構造研究に着目し、液体から高密度気体まで幅広い密度領域に亘って流体水銀の高分解能X線非弾性散乱測定をおこない、その内容についてまとめたものである。また本研究は近年の第三世代大型放射光光源によりはじめて可能になったもので、本研究により低密度化水銀流体の実験が世界にさきがけておこなわれた。

第2章では、2001年に兵庫県播磨科学研究都市の大型放射光施設 SPring-8 に建設された高分解能X線非弾性散乱ビームライン (BL35XU) について説明をおこなった。BL35XUは、高分解能X線非弾性散乱 (HRIXS) と 核共鳴散乱 (NRS) 実験を目的に建設されたものである。第3、4章は前者、第5章は後者の測定法を用いて実験をおこなった。著者は、幸運にも現地常駐の形で光学系を中心としたビームラインの立ち上げ、さらにその後のビームライン高度化に加わる機会を得た。そのような経由により、如何にして高分解能が達成されるのか、高分解能X線分光の原理、精密測定・制御技術について主要光学コンポーネントごと詳細な説明をおこなった。ここで述べている実験技術は既に確立されたものではなく極めて先端的であり、現在も将来の高度化に向けた試みがなされている重要な内容である。

第3章では、高温高圧測定手法について述べ、如何にして臨界定数の高い流体の超臨界条件が達成されるのかについて述べた。これは、サファイア製試料容器と非弾性散乱用開発されたガス圧式高圧容器によって可能となった。高圧容器は 2000 bar、2000 K までの測定が可能である。X線透過窓として、Be 製耐圧窓が入射、出射側両サイドに複数設置

されていることにより、用いる窓を選択することで広範な角度からの散乱を取り出すことができる。測定した密度領域は $\rho = 13.55 - 1.0 \text{ gcm}^{-3}$ 、換算密度 $\rho/\rho_c = 2.3 - 0.17$ の範囲、14 箇所の密度について低密度化水銀流体の測定をおこない、得られたスペクトルを示した。また、水銀試料からのシグナルと He ガスによって主に生じるバックグラウンドの S/N 比について結果を示した。水銀のように X 線の吸収が大きく、質量が大きく、それを高温高圧下という極限状況にもっていき、さらに膨張させ、強力なバックグラウンドの中から水銀試料のシグナルを取り出すという極めて困難な実験を、確立されて間もない測定技術に対しておこなった研究であるということをここでもう一度明記しておく。水銀試料からのスペクトルを得ることができたという事実だけでも大変意義深い。

第 4 章では、実際に得られた低密度化水銀流体の高分解能 X 線非弾性散乱スペクトルの解析について述べた。まずはじめに用いたモデル関数として、Lorentz 関数 と DHO 関数 から成る簡易型のモデルを適用させスペクトルの全体像を捉えた。その中で最も特異な振舞いを示した箇所は $\rho = 9 \text{ gcm}^{-3}$ 付近の $(\omega - Q)$ 分散関係と音速である。この密度領域は正に、金属 非金属転移の起る領域と一致している。ここで得られた最も興味深い結果は、超音波吸収実験より示されているマクロスコピックなダイナミクスを線形外挿して見積もられる数値に比べて非弾性散乱でみるミクロスコピックなダイナミクスのほうが 2.5 - 3 倍も高い振動数を示したことである。その一方で、一般的にゆらぎの大きさが最も顕著になるとされる臨界点近傍 ($\rho = 5.8 \text{ gcm}^{-3}$) では、臨界遅延によるスペクトル幅の低下という一般的な臨界現象は確かに観測されるものの、金属 非金属転移で見られるほどの顕著な振動数の異常分散は認められなかった。さらに、金属状態で複雑流体としてふるまう水銀流体が非金属状態になってしまえば、細かい点を除いて基本的にアルゴンのような希ガス流体で記述できるという重要な結果も得られた。一連の膨張過程でやはり最初に注目しなければならない内容は、言うまでもなく金属 非金属転移におけるミクロダイナミクスの異常さである。そこで、この現象をさらに詳しく検討するため、一般化された Langevin 方程式に基づく記憶関数式をモデル関数として適用した。MD シミュレーションから導出された密度に依存する有効二体ポテンシャル等から振動数の詳しい検討をおこなった。そして、一般化された流体力学の理論の枠組みの中で動的輸送係数や緩和時間を推測した。さらに流速密度相関関数からゆらぎの緩和時間について議論し、密度ゆらぎ (density fluctuation) と共に流速密度ゆらぎ (current fluctuation) についても検討をおこなった。そこで金属 非金属転移に伴う局所的クラスター形成の存在を強く支持する結果を得た。すべての領域を金属領域、非金属領域と明瞭に区別できるものではなく、ある瞬間には金属的にふるまう領域ができ、次の瞬間には非金属な領域ができる。これは金属クラスターの生成消滅のダイナミクスを捉えていると考えられる。ここでいうクラスターとは、サブピコ秒で生成消滅を繰り返す極めて過渡的なものである。最後に、静的構造研究の結果と共に金属 非金属転移におけるミクロダイナミクスについて、一つの結果を導き出すことができた。実験誤差や解析誤差による不確実性を含みつつも、低密度化水銀流体の膨張過程について一つのシナリオを導き出すことができた意義は大変大きい。

第 5 章では、低密度化水銀流体とは少し性格の異なるシンクロトロン放射光を用いた

^{201}Hg 核の核共鳴吸収を利用した動的構造研究について説明をおこなった。ここで行った測定法は、高分解能X線非弾性散乱法 (HRIXS, High Resolution Inelastic X-ray Scattering) とは相補的となる核共鳴非弾性散乱法 (NRIXS, Nuclear Resonant Inelastic X-ray Scattering) である。まず、はじめにこれまでに確認されていなかった ^{201}Hg の核励起を観測することに成功し、この共鳴核の励起エネルギーに適した高分解結晶モノクロメーターを新たに製作した。続いて遷移エネルギーを sub-eV の精度で精密に決定した。さらに、実際に ^{201}Hg 含有の試料を用いて動的構造研究の可能性を示した。これは、液体金属物理の分野において未だ始まったばかりであるが、HRIXS とは別のアプローチからの meV 領域ダイナミクス研究の可能性を示すことを意味する。現在利用できる光源を用いても尚実験的に有用な情報を得るには難しい共鳴核であるが、その可能性を示せた意義は大変大きい。

以上、本論文において、著者は、液体水銀を膨張させていくとどのように振る舞いながら変化していくのかという視点に立ち、ミクロスコピックでかつダイナミクスの立場から研究をおこなった。そして、水銀の金属 非金属転移に伴うこれまでに観測されていない新たな現象を高分解能X線非弾性散乱という新手法を用いて明確に捉えることに成功した。本研究以前におこなわれた静的構造の研究から、時間平均化された空間的なゆらぎの広がりに関しては定量的な結果が得られていたが、ゆらぎの時間構造については依然不明のままであった。本研究は、時間構造におけるメカニズムの解明に大きな手がかりを与えた。高分解能X線非弾性散乱の測定により予想以上に多くの知見が得られ、動的構造研究の意義は大変大きかった。

今後は、ゆらぎと輸送の関わりをさらに精度よく研究する必要がある。また、密度ゆらぎとの関わりについて議論するためには、これまで以上に広範囲での測定をおこなう必要がある。将来、光源や装置の進歩により、それが可能になるであろう。シンクロトロン放射光に関しては以下のようなことが考えられる。

高分解能X線非弾性散乱法においては、エネルギー分解能とフォトンフラックスの更なる向上によって、より詳細な動的構造の解明が期待される。例えば、SPring-8 の長尺アンジュレーターを光源に用いた新規X線非弾性散乱ビームラインの実現は、その有力な候補であろう。

電子励起によるX線非弾性散乱実験は伝導性流体の本質に迫ることができる非常に有効な実験手法となると考えられる。今後は原子ダイナミクス研究を更に前進させ、金属 非金属転移をより詳細により直接的に説明する必要がある。特に金属 非金属転移近傍における電子のふるまいを実験的に研究することは今後の重要課題になると考えられる。電子励起を対象としたX線非弾性散乱 $S(Q, \omega) \propto -\text{Im}[1/\varepsilon(Q, \omega)]$ による電子構造の研究は、フェムト秒、eV レンジのダイナミクス解明に向けて今後取り組むべき課題である。伝導電子が散乱を受ける散乱ポテンシャルと原子ダイナミクスとの関係等さらに研究が進展すると考えられ、本研究分野の新たな展開へと端緒を切り拓くものである。

さらに、コヒーレントX線を利用したX線光子相関(強度相関)分光法は高分解能X線非弾性散乱法がアクセスできないより低エネルギー、長波長領域の動的構造をカバーできるため、技術的に解決すべき問題は多いが、ミクロダイナミクスとマクロダイナミクスを繋

ぐ研究手法として非常に魅力的である。広範な時間・空間スケールにわたる観測可能性をもつため、X線非弾性散乱で観測されるピコ秒のゆらぎと超音波実験で観測されているナノ秒のゆらぎの間にある空間的・時間的なギャップを埋める有効な測定手段になるだろう。

その他、近い将来実用可能となるX線自由電子レーザー光源に関して、その光源特性を最大限生かせる実験アイデアについて液体金属の分野においても真剣に考える時が来ている。

付 録A 動力学的回折理論

本附録では、高分解能分光器の基本となる回折原理について簡単にまとめる。完全結晶による回折現象は結晶中での多重散乱を考慮に入れた動力学的X線回折理論 (Dynamical theory of X-ray diffraction) [1-4] によって記述される。初期の理論は Darwin、Ewald、Von. Laue らによってそれぞれ異なる流儀で導出がおこなわれている。Laue 流の理論的記述では、結晶が周期的な複素誘電率をもつ場と捉え、結晶内で Maxwell の方程式を解く方法に立脚しており、この場合、結晶表面での境界条件を用いて結晶内で伝搬する波を結晶外の波につなげるにより結晶内に存在できる波を求めることができる。2 波近似 (入射波と 1 つの回折波のみが強励起され、それ以外の波は考慮しない) のもとでは、入射波 (O 波)、回折波 (H 波) の 2 つの関係式に対して、それぞれ s 、 p 偏光の方程式をもち、(A.1) 式で与えられる (Fig.A.1 参照)。

$$\left[K_{Oj}^2 - k^2(1 + \chi_{Oj}) \right] D_{Oj} - k^2 C \chi_{Hj} D_{Hj} = 0 \quad (\text{A.1a})$$

$$-k^2 C \chi_{Hj} D_{Oj} + \left[K_{Hj}^2 - k^2(1 + \chi_{Hj}) \right] D_{Hj} = 0 \quad (\text{A.1b})$$

ここで、 $j = s, p$ で各偏光をあらわし、 $C = 1$ (s 偏光)、 $\cos 2\theta$ (p 偏光)である。したがって、各偏光成分に対して (A.2) 式の永年方程式の固有解を求めることとなり、X 線波動場の複素振幅 D_{Oj}, D_{Hj} が決定される。

$$\left[K_{Oj}^2 - k^2(1 + \chi_{Oj}) \right] \left[K_{Hj}^2 - k^2(1 + \chi_{Hj}) \right] = k^4 C^2 \chi_{Oj} \chi_{Hj} \quad (\text{A.2})$$

結晶が十分厚く中心対称性をもつ場合^{a)}、振幅比 ζ 回折強度曲線 R は最終的にそれぞれ (A.3)、(A.4)式で表される。

$$\zeta = \frac{D_H}{D_O} = -\frac{\sqrt{b}}{1 + i\kappa^*} \left[(W + ig)^2 \pm \sqrt{(W + ig)^2 - (1 + i\kappa)(1 - i\kappa^*)} \right] \quad (\text{A.3})$$

$$R = \frac{1}{\sqrt{b}} |\zeta|^2 = L - \sqrt{L^2 - 1} \quad (\text{A.4})$$

ここで、

$$L = \frac{W^2 + g^2 + \sqrt{(W^2 - g^2 - 1 + |\kappa|^2)^2 + 4(gW - |\kappa|)^2}}{1 + |\kappa|^2} \quad (\text{A.5})$$

^{a)} 中心対称のある結晶：対称中心を原点にとる． $\chi_H = \chi_H = \chi_H' + i\chi_H''$ (χ_H', χ_H'' は実数)，
 $(\chi_H \chi_H')^{1/2} = |\chi_H'| - i\chi_H'' = -\chi_H = |\chi_H|$ ，(一般的に $\chi_H' < 0$)

$$W = \frac{\sqrt{|b|}}{|C||\chi'_H|} \left[(\theta_B - \theta) \sin 2\theta_B + \frac{\chi'_0}{2} \left(\frac{1}{b} - 1 \right) \right] \quad (\text{A.6})$$

$$g = \frac{\chi''_0}{2|C||\chi'_H|} \left(\sqrt{|b|} + \frac{1}{\sqrt{|b|}} \right) \quad (\text{A.7})$$

$$\kappa = \frac{\chi''_H}{|\chi'_H|}, \kappa^* = \frac{\chi''_H}{|\chi'_{\bar{H}}|} \quad (\text{A.8})$$

(a)

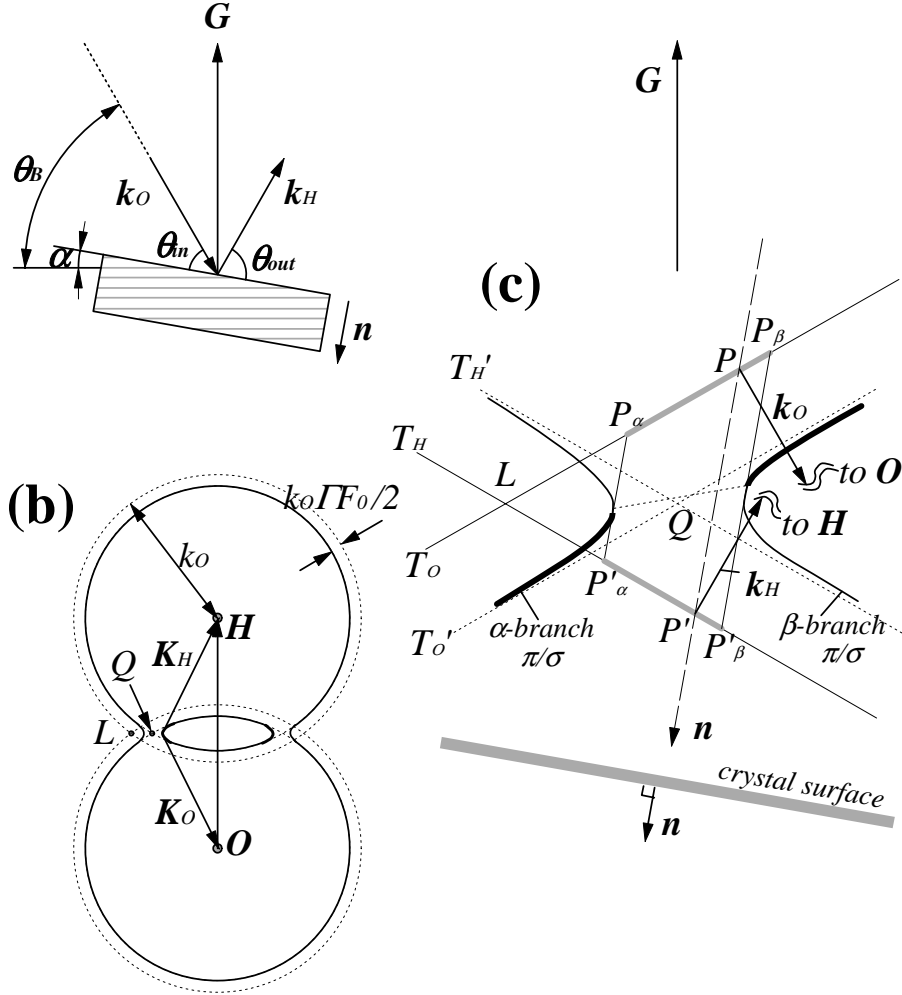


Fig. A.1 完全結晶による回折

2 近似による非対称ブラッグケース (a) 実空間 (斜線は回折網を示す) k_O, k_H : 真空中における入射、回折波の波数ベクトル、 θ_B : Bragg 角、 α : 非対称角、 G : 逆格子ベクトル、 $\theta_{in}, \theta_{out}$: 結晶表面に対する見掛け上の入射角、出射角、 n : 結晶表面の単位方向ベクトル

(b) 逆格子空間における分散面 K_O, K_H : 結晶中における入射、回折波の波数ベクトル、 L : Laue 点、 Q : Lorentz 点、 $k_0 \Gamma F_0 / 2$: 結晶に入ることによってずれる電気感受率の平均量、点線 : 真空中におけるエネルギーと波数ベクトルの分散面、実線 : 結晶中におけるエネルギーと波数ベクトルの分散面

(c) (b)図の 2 葉の分散面の交線近傍を拡大した図

(A.3) 式 - (A.8) 式のパラメータに対する簡単な説明と結晶分光器設計に必要なとなる動力学的回折理論の結果について、重要な要点を以下にまとめる。

幾何学的な Bragg 角 θ_B からのずれ

屈折と吸収を受けることによって結晶内における Bragg 角 θ は幾何学的に与えられる Bragg 角 θ_B からのずれ、その大きさ $\Delta\theta_0$ はパラメータ W を用いて次式であらわされる。

$$\Delta\theta_0 \equiv \theta_B - \theta = \frac{|C||\chi'_H|}{\sqrt{|b|} \sin 2\theta_B} W - \frac{|\chi'_0|}{\sqrt{|b|} 2 \sin 2\theta_B} \left(\frac{1}{b} - 1 \right) \quad (\text{A.9})$$

受け入れ角と出射角度拡がり

結晶が受け入れることのできる X 線ビームの受け入れ角度 ω_{in} と回折波の出射角度拡がり ω_{out} は、それぞれ次式で表される。

$$\omega_{\text{in}} = \frac{2|C||\chi'_H|}{\sqrt{|b|} \sin 2\theta_B} \quad (\text{A.10})$$

$$\omega_{\text{out}} = \frac{\sqrt{|b|} 2|C||\chi'_H|}{\sin 2\theta_B} \quad (\text{A.11})$$

ω_{in} は、結晶固有 (intrinsic) の回折幅であり、慣例的に Darwin 幅と呼ばれ、添字 'D' を用いて ω_D と表記される。後で示すように、結晶分光素子のエネルギー分解能は、 ω_D を用いて記述できる。

結晶構造因子、 Γ 因子の定義

Γ は、古典電子半径 r_0 、波長 λ 、単位胞の体積 V を用い (A.12) 式で定義される。

$$\Gamma = \frac{r_0 \lambda^2}{\pi V} \quad (\text{A.12})$$

ここで、 Γ は逆空間で表した電気感受率 χ_0, χ_H と結晶構造因子 F_0, F_H を関係付けるパラメータで (A.13) 式の関係をもつ。

$$\chi_0 = -\Gamma F_0, \quad \chi_H = -\Gamma F_H \quad (\text{A.13})$$

また、異常分散項を含めた結晶構造因子 F は原子散乱因子 $f_j = f_j^0 + f_j' + i f_j''$ を用いて、(A.14) 式であらわされる。

$$\begin{aligned} F_H &= F'_H + i F''_H \\ F'_H &= \sum_j (f_j^0 + f_j') \exp(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) e^{-M_j} \\ F''_H &= \sum_j f_j'' \exp(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) e^{-M_j} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

ここで、 F_H には、熱振動による平衡位置からのずれをあらわす Debye-Waller 因子 e^{-M_j} を含む。

非対称因子

非対称カットされた (回折網と結晶表面が平行ではなく、非対称角 α だけ角度差がついている) 結晶面を利用して X 線回折を行う (非対称反射) 場合について考える。Fig.A.2 で模式的にあらわされるように、非対称反射によって、入射前と出射後で X 線ビームは、角度拡がり^{b)}とビーム幅を制御することが可能となる^{b)}。高分解能結晶分光器の設計には、結晶固有の回折幅 (受け入れ角) の大きさが常に問題となる場合が多いが、前置モノクロメーターとして非対称反射を利用することにより、これを解決することができる。例えば、第 5 章で設計したネスティド型モノクロメーターの第一反射面に非対称反射を用いた理由は、このことによる。また、第 2 章で述べたビーム高さにオフセットをつける目的で設置された平行配置二結晶モノクロメーターは、非対称反射を利用している。その理由は、ビームの振動による実効的なビームの拡がりに対して受け入れ角を若干広くすることでビームの効率的な反射を可能にする。また、第 2 章で述べた背面反射モノクロメーターは、非対称反射を積極的に利用したものではないが、射入射配置を利用しているため非対称角の極めて大きい反射である。しかし、第 2 章の本文中で述べたように背面反射の場合は、非対称反射による寄与 (受け入れ角、分解能等) はほとんどない。

非対称反射の度合いは、非対称因子と呼ばれるパラメータを用いて表される。 b は非対称因子と呼ばれ、Fig.A.1 の結晶表面 n に対する K_0 、 K_H の方向余弦 γ_0 、 γ_H を用いて次式で定義される^{c)}。

$$b \simeq \frac{n \cdot K_0}{n \cdot K_H} = \frac{\gamma_0}{\gamma_H} = -\frac{\sin(\theta - \alpha)}{\sin(\theta + \alpha)} = -\frac{\sin \theta_{in}}{\sin \theta_{out}} \quad (\text{A.15})$$

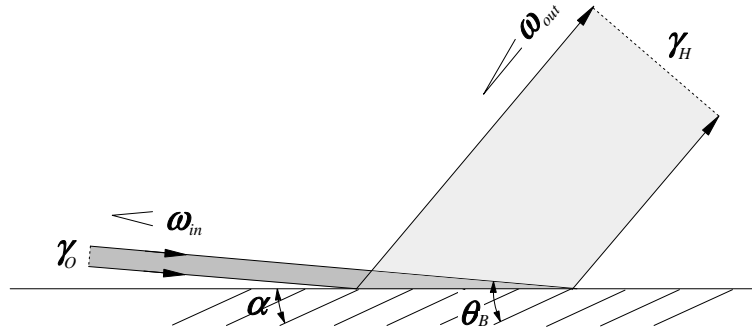


Fig. A.2 非対称反射の模式図 (Bragg case)

θ_B : Bragg 角、 α : 非対称角、 $\omega_{in}, \omega_{out}$: 入射および出射ビームの角度拡がり、 γ_0, γ_H : 入射波、回折波 k_0, k_H の方向余弦、すなわち空間的なビーム幅をあらわす。図のように、ビーム幅は小さい (γ_0) が角度拡がりの大きい (ω_{in}) 入射ビームは、非対称反射により、ビーム幅は大きくなる (γ_H) が角度拡がりの小さい (ω_{out}) 出射ビームとなる^{e)}。

^{b)} $\gamma_0 \omega_{in} = \gamma_H \omega_{out}$ の関係がある。これは、Liouville の定理に対応する。Liouville の定理：粒子線ビーム (ここでは、光子) のビーム巾と角度発散の積は一定の値をとり、粒子の位置と運動量の位相密度は散逸のない系では保存される。

^{c)} (a) $b = +1$ のとき対称 Laue case、(b) $b = -1$ のとき対称 Bragg case、(c) $b > 0$ のとき非対称 Laue case、(d) $b < 0$ のとき非対称 Bragg case となる。

消衰距離

X線の結晶への侵入距離が強度の $1/e$ になる深さで定義される消衰距離 (extinction distance) は、次式で与えられる。

$$\Lambda_{\text{ext}} = \frac{\lambda \sqrt{\gamma_0 |\gamma_H|}}{2\pi |C| |\chi'_H|} \quad (\text{A.16})$$

対称反射 ($b = -1$) のとき、 $\gamma_0 = |\gamma_H| = \sin \theta_B$ となり、消衰距離は次式となる。

$$\Lambda_{\text{ext}}^{\text{sym}} = \frac{\lambda \sin \theta_B}{2\pi |C| |\chi'_H|} \quad (\text{A.17})$$

吸収距離

X線が結晶に侵入した場合に平均的に受ける吸収の目安、吸収距離 ℓ_{abs} を考える。 ℓ_{abs} は、線吸収係数 $\mu = 2\pi |\chi''_o| / \lambda$ を用いて次式で表せる。

$$\ell_{\text{abs}} = \frac{\sin \theta_B}{\mu} = \frac{\lambda \sin \theta_B}{2\pi |\chi''_o|} = \frac{d \sin^2 \theta_B}{\pi |\chi''_o|} \quad (\text{A.18})$$

$\Lambda_{\text{ext}} \ll \ell_{\text{abs}}$ のとき、吸収をほとんど受けないことになる。逆に結晶の厚みは $\Lambda_{\text{ext}} \ll \ell_{\text{abs}}$ を満たす必要がある (透過型ではなく反射型の場合)。このことは、第 2 章で述べたアナライザーの角柱結晶がもつ高さ (3 mm) や、第 5 章で述べた高分解能モノクロメーターの薄板結晶の厚み (0.8 mm) で考慮されている^{f)}。

結晶がもつ固有のエネルギー分解能

結晶がもつ固有の回折線からのエネルギー分解能 $(\Delta E/E)_{\text{cryst}}$ は、(A.10) 式の Darwin 幅、消衰距離を用いて (A.20) 式や (A.21) 式のように表すこともできる。この式は、本文中ではなく附録に記載しているが、結晶分光器を設計する際の基本となる最も重要な式である。

$$\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\text{cryst}} = \cot \theta_B \omega_D \quad (\text{A.19})$$

$$= \frac{\sqrt{\gamma_0 |\gamma_H|}}{2\pi \sqrt{b} \sin^2 \theta_B} \frac{\lambda}{\Lambda_{\text{ext}}} \quad (\text{A.20})$$

$$= \frac{\sqrt{\gamma_0 |\gamma_H|}}{\pi \sqrt{b} \sin \theta_B} \frac{d_{\text{hkl}}}{\Lambda_{\text{ext}}} \quad (\text{A.21})$$

特に対称反射のときには、(A.17) 式 から消衰距離を用いて次のように表される。

$$\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\text{cryst}} = \cot \theta_B \omega_D = \frac{1}{\pi} \frac{d_{\text{hkl}}}{\Lambda_{\text{ext}}^{\text{sym}}} \quad (\text{A.22})$$

^{f)}但し、薄板結晶は $\Lambda_{\text{ext}} \ll \ell_{\text{abs}}$ を満たしてない。これは、反射と透過を同時に行う目的として設計されているからである。

対称反射の場合に、回折に関わる平均的な回折面の数を $N_{\text{plane}} \equiv \Lambda_{\text{ext}}/d_{hkl}$ で定義すると、

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{cryst}} \sim (N_{\text{plane}})^{-1} \quad (\text{A.23})$$

以上から、エネルギー分解能は回折幅 ω_D が小さく、消衰距離が大きくなり、回折に関わる回折面の数は増えると、その分出射するX線のエネルギー分解能が高くなることで定性的に理解できる。

Bragg 角 $\theta_B \simeq 90^\circ$ 近傍における動力学的回折理論

Bragg 角が 90° に近づく場合、Fig.A.1 の分散面を接平面で置き換える従来の動力学的回折理論 (二波近似) はもはや妥当であるとはいえず、Bragg 角からのずれ、Darwin 幅のずれ、いずれの表記も妥当ではなくなる。このような場合についての理論的研究が文献 [5-7] で議論されており、文献 [4] にまとめられている。

(A.2) 式の永年方程式は、 K_{Oj}^2, K_{Hj}^2 を代入することによって、(A.24) 式となり、

$$[(h/2 + Z)^2 + X^2 - k^2(1 + \chi_o)] [(h/2 - Z)^2 + X^2 - k^2(1 + \chi_o)] = k^4 C^2 \chi_o \chi_{\bar{H}} \quad (\text{A.24})$$

次の 3 つに場合分けされる。

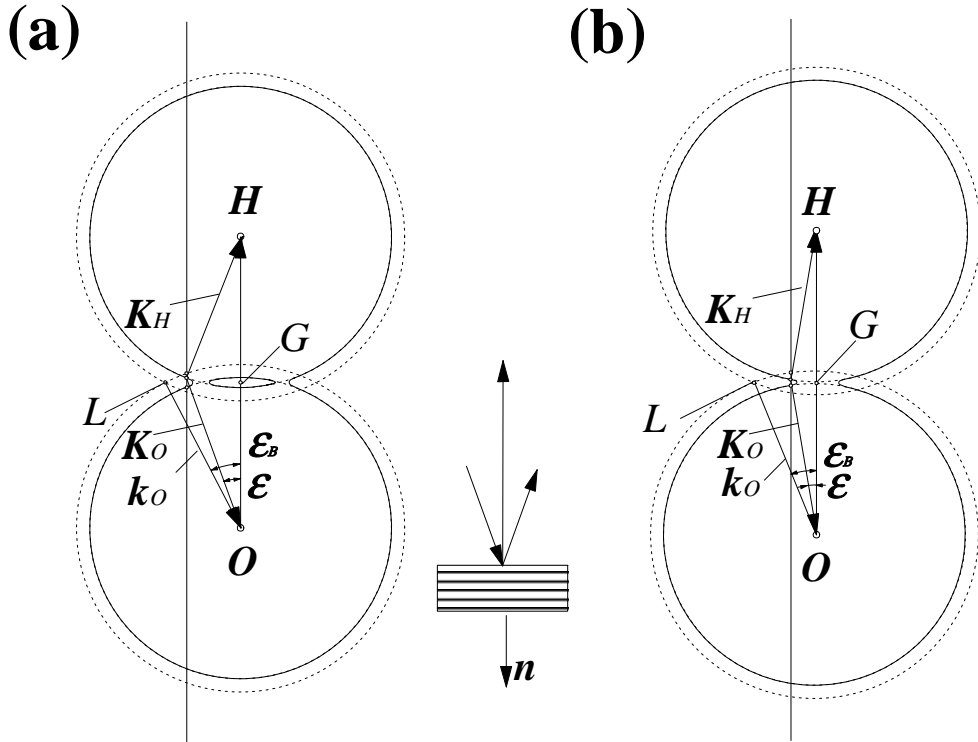


Fig. A.3 Bragg 角 $\theta_B \simeq 90^\circ$ 近傍における分散面

(挿入図は実空間でのダイアグラムを表す.) (a) $\varepsilon > \sqrt{|\chi_o| + |C||\chi_H|}$ (b) $\sqrt{|\chi_o| - |C||\chi_H|} < \varepsilon < \sqrt{|\chi_o| + |C||\chi_H|}$, (ここで、 $\varepsilon = \pi/2 - \theta$, 中心対称性がある場合について)

$$1. \quad \varepsilon_B > \sqrt{|\chi_O| + |C||\chi_H|}$$

分散面は模式的に Fig.A.3 (a) であらわされ、(A.24)式は 4 つの解をもつ。全反射領域の角度広がり (A.25) 式で与えられる。

$$2\omega = \sqrt{\varepsilon_B^2 + \chi_0 + |C||\chi_H|} - \sqrt{\varepsilon_B^2 + \chi_0 - |C||\chi_H|} \quad (\text{A.25})$$

また、全反射領域の中心の角度と幾何学的 Bragg 角からのずれは次の (A.26) 式で与えられる。

$$\Delta\theta = \varepsilon_B - \sqrt{\varepsilon_B^2 + \chi_0} \quad (\text{A.26})$$

$$2. \quad \sqrt{|\chi_O| - |C||\chi_H|} < \varepsilon_B < \sqrt{|\chi_O| + |C||\chi_H|}$$

分散面は模式的に Fig.A.3 (b) であらわされ、(A.3)式は 2 つの解のみをもつ。 $\varepsilon = 0$ を中心に 1 つの全反射領域をもつのみ。その 1 つの全反射領域の幅は (A.27) 式で与えられる。

$$2\omega = 2\sqrt{\varepsilon_B^2 + \chi_0 + |C||\chi_H|} \quad (\text{A.27})$$

$$3. \quad \varepsilon_B < \sqrt{|\chi_O| - |C||\chi_H|} : \text{この場合、反射が存在しない。}$$

Bragg 角 $\theta_B \simeq 90^\circ$ 近傍における消衰距離

最も小さくなる消衰距離は、全反射領域の中心の位置で得られる。

$$1. \quad \varepsilon_B > \sqrt{|\chi_O| + |C||\chi_H|} : \text{分散面は Fig.A.3 (a) で示された通常の形をとる。全反射領域の中心では、} X = h/2\sqrt{\varepsilon_B^2 + \chi_0}, Z = -ih/4|\chi_H| \text{ となり、消衰距離の最小値は } h = 2k \text{ を用いて}$$

$$Z_e = -\frac{1}{4\pi K_o^i} = -\frac{1}{4\pi \text{Im}(z)} = \frac{\lambda}{2\pi|\chi_H|} \quad (\text{A.28})$$

また、 $\theta \simeq \pi/2$ であるので、 $\sqrt{\gamma_O|\gamma_H|} \simeq 1$, $Z_e = \Lambda_B/2\pi$ となり、 $\theta \simeq \pi/2$ 以外で成立する (A.2) 式と一致する。

$$2. \quad \sqrt{|\chi_O| - |C||\chi_H|} < \varepsilon_B < \sqrt{|\chi_O| + |C||\chi_H|} : \text{分散面は Fig.A.3 (b) で示された形をとり、全反射領域の中心では } X = 0 \text{ に相当する。このとき、対応する } Z \text{ は}$$

$$Z = -i\frac{h}{4}\sqrt{C^2|\chi_H|^2 - \left(\varepsilon_B^2 + \chi_0\right)^2} \quad (\text{A.29})$$

Z が最小となる侵入長、すなわち消衰距離は、 $Z_e = -1/(4\pi \text{Im}(z))$ で与えられる。ここで、 ε_B は $\sqrt{|\chi_O| - |C||\chi_H|}$ から $\sqrt{|\chi_O|}$ から $\sqrt{|\chi_O| + |C||\chi_H|}$ の間で変化するので、 $-\text{Im}(z)$ は 0 から $(h/4)|C||\chi_H|$ から 0 まで、消衰距離は、 ∞ から $\Lambda_B/2\pi$ から ∞ まで変化する。

BL35XU の背面反射結晶は $\theta_B \simeq 89.98^\circ$ で用いる。この高角反射 ($\varepsilon = \pi/2 - \theta_B \simeq 0.02^\circ$) の値は、二波近似が破綻し、多重散乱 (同時反射) 検討に入れ始めなければならない境界領域に相当する。しかし、第 2 章で述べたように同時反射を避けるように結晶の面内回転を選択することによって、実用的には二波近似でもある程度の予測は可能である。背面反射

特性の表 (Table 2.3) は二波近似における計算結果である。Bragg 角を更に高角にし、明らかに同時反射が起こるような条件では $\theta_B \simeq 90^\circ$ 近傍における動力学的回折理論をまじめ取り扱う必要がある。

参考文献

- [1] B. W. Batterman and H. Cole. Dynamical diffraction of x-rays by perfect crystals. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 36, p. 681, 1964.
- [2] 高良和武. X線結晶学 (下). 丸善, 1961.
- [3] 菊田惺志. X線回折・散乱技術 (上). 東京大学出版会, 1992.
- [4] A. Authier. *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*. Oxford University Press, 2001.
- [5] K. Kohra and T. Matsushita. *Z. Naturforsch.*, Vol. 27 a, p. 484, 1972.
- [6] O. Brüner and H. R. Höche and J. Nieber. *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 53, p. 565, 1979.
- [7] A. Caticha and S. Caticha-Ellis. *Phys. Rev. B*, Vol. 25, p. 971, 1982.

付 録B 液体のダイナミクスの基本 密度ゆらぎと流速密度

本節では、解析および議論で必要とされる液体（流体）のダイナミクスの基本的な理論式である密度関数、流速密度、およびその相関関数についてまとめる。集団的特性（collective properties, pair correlation）と一粒子的特性（single particle properties, self correlation）それぞれについて記述した。自己相関（self correlation）については添字 s で表記する。

局所数密度

時間 t に 位置 \mathbf{r} に粒子を見出す局所数密度（microscopic number density）は、Dirac のデルタ関数を用いて次のようにあらわされる。

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta\{\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)\} \quad (\text{B.1})$$

ここで、 $\mathbf{R}_j(t)$ は時間 t に j 番目の粒子がいる位置をあらわし、平均数密度 $n = N/V = \langle n(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle n(\mathbf{r}, 0) \rangle$ 。

ここで、局所密度ゆらぎ（local deviation of the number density） $\delta n(\mathbf{r}, t)$ を導入する。

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) - \langle n(\mathbf{r}, t) \rangle = n(\mathbf{r}, t) - n \quad (\text{B.2})$$

これらの逆空間表示 $n(\mathbf{Q}, t)$ 、 $\delta n(\mathbf{Q}, t)$ は、次のように \mathbf{Q} の平面波の重ね合わせで表され、

$$n(\mathbf{Q}, t) = \sum_{i=1}^N \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] \quad (\text{B.3})$$

$$\delta n(\mathbf{Q}, t) = \sum_{i=1}^N \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i(t)] - (2\pi)^3 n \delta(\mathbf{Q}) \quad (\text{B.4})$$

それぞれの自己相関（self correlation）は、次のように表される^{a)}。

$$n_s(\mathbf{r}, t) = \delta\{\mathbf{r} - \mathbf{R}_1(t)\} \quad (\text{B.5})$$

$$\delta n_s(\mathbf{r}, t) = n_s(\mathbf{r}, t) - \langle n_s(\mathbf{r}, t) \rangle = n_s(\mathbf{r}, t) - V^{-1} \quad (\text{B.6})$$

$$n_s(\mathbf{Q}, t) = \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_1(t)] \quad (\text{B.7})$$

$$\delta n_s(\mathbf{Q}, t) = \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_1(t)] - (2\pi)^3 V^{-1} \delta(\mathbf{Q}) \quad (\text{B.8})$$

^{a)} 自己相関の平均密度は、 $\langle n_s(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle n_s(\mathbf{r}, 0) \rangle = 1/V$

空間時間相関関 1

Van Hove の密度-密度相関関数

$$G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t) \equiv \frac{1}{n} \langle \delta n^*(\mathbf{r}', 0) \delta n(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (\text{B.9})$$

$$= \frac{1}{n} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i(0)) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j(t)) \right\rangle - n \quad (\text{B.10})$$

$$(\text{B.11})$$

ここで、 $n = N/V$ は平均数密度、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均をあらわす。

$$G_s(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t) = \langle \delta n_s^*(\mathbf{r}', 0) \delta n_s(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (\text{B.12})$$

$$= \langle \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_1(0)) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1(t)) \rangle - V^{-1} \quad (\text{B.13})$$

$$\cong \langle \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_1(0)) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1(t)) \rangle \quad (\text{B.14})$$

空間時間相関関 2

変数変換 $\mathbf{r} - \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$ により、

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n} \sum_{i,j=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(t)) \rangle - n \quad (\text{B.15})$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \langle \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_i(t))) \rangle \quad (\text{B.16})$$

$$(\text{B.17})$$

同時時刻相関と長時間相関

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + n[g(r) - 1] \quad (\text{B.18})$$

$$G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) \quad (\text{B.19})$$

$$G(\mathbf{r}, \infty) = n \quad (\text{B.20})$$

$$G_s(\mathbf{r}, \infty) = \frac{1}{V} \simeq 0 \quad (V \rightarrow \infty) \quad (\text{B.21})$$

$$(\text{B.22})$$

$$\text{ここで、} ng(r) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \rangle$$

中間相関関数

(B.9) 式を空間に対してフーリエ変換することによって得られる関数は、中間相関関数と

よばれ、次式で表される。

$$F(Q, t) \equiv \frac{1}{N} \langle \delta n^*(\mathbf{Q}, 0) \delta n(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad (\text{B.23})$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_i(0))] \rangle - (2\pi)^3 n \delta(\mathbf{Q}) \quad (\text{B.24})$$

$$F_s(Q, t) \equiv \langle \delta n_s^*(\mathbf{Q}, 0) \delta n_s(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad (\text{B.25})$$

$$= \langle \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_1(t) - \mathbf{R}_1(0))] \rangle \quad (\text{B.26})$$

静的構造因子

$$F(Q, 0) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{i, j \neq i} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \rangle - (2\pi)^3 n \delta(\mathbf{Q}) \quad (\text{B.27})$$

$$= 1 + \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) [g(r) - 1] \quad (\text{B.28})$$

$$= 1 + [S(Q) - 1] \quad (\text{B.29})$$

$$F_s(Q, 0) = 1 \quad (\text{B.30})$$

中間相関関数と時空相関関

$$F(Q, t) = \frac{1}{N} \langle \delta n^*(\mathbf{Q}, 0) \delta n(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad (\text{B.31})$$

$$= \int G(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{B.32})$$

動的構造因子

動的構造因子と時空相関関^{b)}

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta n^*(\mathbf{Q}, 0) \delta n(\mathbf{Q}, t) \rangle \exp(i\omega t) dt + (2\pi)^3 n \delta(\omega) \delta(\mathbf{Q}) \quad (\text{B.33})$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) [G(\mathbf{r}, t) - n] d\mathbf{r} \quad (\text{B.34})$$

動的構造因子と中間相関関関数

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{B.35})$$

^{b)} 右辺第 2 項は、エネルギーと運動量移行量がゼロになる場合のみあらわれるため、forward scattering を除いて実験上の散乱系には寄与しない。したがって、デルタ関数項は無視することができ、 $Q=0$ を除いて、密度相関関数は、(B.3) 式と (B.4) 式より密度ゆらぎ $\delta n(\mathbf{Q}, t)$ を密度 $n(\mathbf{Q}, t)$ と置き換えて記述することができる。

流速密度関数

(B.1) 式に対応する粒子の流れは、次式で定義される。

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_{l=1}^N \mathbf{v}_l(t) \delta\{\mathbf{r} - \mathbf{r}_l(t)\} \quad (\text{B.36})$$

対応する流速密度のフーリエ成分は、

$$\mathbf{j}(\mathbf{Q}, t) \equiv \sum_{l=1}^N \mathbf{v}_l(t) \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_l(t)] \quad (\text{B.37})$$

$n(\mathbf{Q}, t)$ の運動方程式^{c)}は、

$$\frac{dn(\mathbf{Q}, t)}{dt} = i\mathbf{Q} \cdot \sum_{l=1}^N \mathbf{v}_l(t) \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_l(t)] \quad (\text{B.38})$$

$$= i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{Q}, t) \quad (\text{B.39})$$

ここで、(B.38) 式は流速密度の縦成分のみに起因し次式で表される。

$$\dot{n}(\mathbf{Q}, t) = iQ j_\ell(\mathbf{Q}, t) \quad (\text{B.40})$$

逆に、これは縦流速密度関数 $j_\ell(\mathbf{Q}, t)$ が密度相関関数に直接関係付けられていることを示している。換言すると横流速密度関数 $j_t(\mathbf{Q}, t)$ は、密度相関関数とは直接カップルされていないことを示している。一粒子の流れに関しては、(B.5) 式より、次式で定義される。

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}_1(t) \delta\{\mathbf{r} - \mathbf{R}_1(t)\} \quad (\text{B.41})$$

$$(\text{B.42})$$

対応する一粒子流速密度関数のフーリエ成分は、

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{Q}, t) = \mathbf{v}_1(t) \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_1(t)] \quad (\text{B.43})$$

流速密度相関

等方性の系の場合、 $\mathbf{j}(\mathbf{Q}, t)$ は、 Q に平行な縦成分 (Longitudinal) $j_\ell(Q, t)$ と Q に垂直な横成分 (Transverse) $j_t(Q, t)$ とに分割される。

また、密度相関関数と同様に、縦成分と横成分の流速密度の自己相関関数 (current-current correlation function) は次のように記述される。

$$J_\ell(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \langle j_z^*(\mathbf{Q}, 0) j_z(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad (\text{B.44})$$

$$J_t(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \langle j_x^*(\mathbf{Q}, 0) j_x(\mathbf{Q}, t) \rangle = \frac{1}{N} \langle j_y^*(\mathbf{Q}, 0) j_y(\mathbf{Q}, t) \rangle = \frac{1}{2N} \langle j_t^*(\mathbf{Q}, 0) j_t(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad (\text{B.45})$$

^{c)}連続の式の逆空間表示

時間表示した流速密度相関関数 $J_\ell(\mathbf{Q}, t)$ は、中間相関関数の時間に関する二階微分に比例して次式の関係をもつ。

$$J_\ell(\mathbf{Q}, t) = -\frac{1}{Q^2} \ddot{F}(\mathbf{Q}, t) \quad (\text{B.46})$$

(B.46) 式 のフーリエ変換、つまり振動数表示は次式で表される。

$$\tilde{J}_\ell(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt J_\ell(Q, t) \exp(-i\omega t) \quad (\text{B.47})$$

$$= \frac{\omega^2}{Q^2} \tilde{S}(Q, \omega) \quad (\text{B.48})$$

中間相関関数の短時間の振舞い

以下、 $F(Q, t)$ と $F_s(Q, t)$ の両者を便宜上 $F_{(s)}(Q, t)$ を用いて表す。中間相関関数 $F_{(s)}(Q, t)$ の短時間の特性は級数展開で特徴づけられる^{d)}。

$$F_{(s)}(Q, t) = F_{(s)}(Q, 0) + \ddot{F}_{(s)}(Q, 0) \frac{t^2}{2} + \dddot{F}_{(s)}(Q, 0) \frac{t^4}{4!} + \cdots \quad (\text{B.53})$$

$$= S_{(s)}(Q) - \langle \omega_Q^2 \rangle_{(s)} \frac{t^2}{2} + \langle \omega_Q^4 \rangle_{(s)} \frac{t^4}{4!} + \cdots \quad (\text{B.54})$$

$$= S_{(s)}(Q) \left[1 - \langle \bar{\omega}_Q^2 \rangle_{(s)} \frac{t^2}{2} + \langle \bar{\omega}_Q^4 \rangle_{(s)} \frac{t^4}{4!} + \cdots \right] \quad (\text{B.55})$$

振動数のモーメント 総和則

ここで、 $\langle \omega_Q^n \rangle_{(s)}$ は

$$\langle \omega_Q^n \rangle_{(s)} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n S_{(s)}(Q, \omega) d\omega = (-1)^{n/2} \left[\frac{d^n F_{(s)}(Q, t)}{dt^n} \right]_{t=0} \quad (\text{B.56})$$

また、 $\langle \bar{\omega}_Q^n \rangle_{(s)}$ は規格化された n 次の振動数モーメントとよばれ、次式で定義される。

$$\langle \bar{\omega}_Q^n \rangle_{(s)} \equiv \frac{\langle \omega_Q^n \rangle_{(s)}}{S(Q)} \quad (\text{B.57})$$

d)

$$F_{(s)}(Q, t) = \int d^3r \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) G_{(s)}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B.49})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) S_{(s)}(Q, \omega) \quad (\text{B.50})$$

Taylor 展開

$$F_{(s)}(Q, t) = F_{(s)}(Q, 0) + \left(\frac{dF_{(s)}(Q, t)}{dt} \right)_{t=0} t + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 F_{(s)}(Q, t)}{dt^2} \right)_{t=0} t^2 + \cdots \quad (\text{B.51})$$

(B.50) 式 から

$$F_{(s)}(Q, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_{(s)}(Q, \omega) + it \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega S_{(s)}(Q, \omega) + \frac{(it)^2}{2!} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^2 S_{(s)}(Q, \omega) + \cdots \quad (\text{B.52})$$

低次の振動数のモーメント

低次 ($n = 0, 2, 4$ 次) の振動数モーメント $\langle \omega_Q^n \rangle$ 、 $\langle \omega_Q^n \rangle_s$ は、以下の値をもつ。

$$\langle \omega_Q^0 \rangle = S(Q), \quad \langle \omega_Q^0 \rangle_s = 1 \quad (\text{B.58})$$

$$\langle \omega_Q \rangle = \langle \omega_Q \rangle_s = \omega_R = \frac{\hbar Q^2}{2m} \quad (\text{B.59})$$

$$\langle \omega_Q^2 \rangle = \langle \omega_Q^2 \rangle_s = \frac{k_B T}{m} Q^2 \quad (\text{B.60})$$

$$\langle \omega_Q^4 \rangle = \frac{k_B T}{m} Q^2 \left[\frac{3k_B T}{m} Q^2 + \Omega_0^2 - \Omega_Q^2 \right] = \langle \omega_Q^2 \rangle \left[\frac{3k_B T}{m} Q^2 + \Omega_0^2 - \Omega_Q^2 \right] \quad (\text{B.61})$$

$$\langle \omega_Q^4 \rangle_s = \frac{k_B T}{m} Q^2 \left[\frac{3k_B T}{m} Q^2 + \Omega_0^2 \right] = \langle \omega_Q^2 \rangle_s \left[\frac{3k_B T}{m} Q^2 + \Omega_0^2 \right] \quad (\text{B.62})$$

$$\vdots \quad (\text{B.63})$$

振動数極限

振動極限 (ゼロ極限を添字 0, 高極限を添字 L を用いて表示) について、次の変数を定義する。これらは動的構造因子を特徴づける最も基本的なパラメータとなる。

$$\omega_0^2(Q) = \langle \bar{\omega}_Q^2 \rangle = \frac{k_B T}{m S(Q)} Q^2 \quad (\text{B.64})$$

$$\omega_{s,0}^2(Q) = \langle \bar{\omega}_Q^2 \rangle_s = \frac{k_B T}{m} Q^2 \quad (\text{B.65})$$

$$\omega_L(Q) = \frac{\langle \bar{\omega}_Q^4 \rangle}{\langle \bar{\omega}_Q^2 \rangle} = \left[\frac{3k_B T}{m} Q^2 + \Omega_0^2 + \Omega_Q^2 \right] \quad (\text{B.66})$$

$$\omega_{s,L}(Q) = \frac{\langle \bar{\omega}_Q^4 \rangle_s}{\langle \bar{\omega}_Q^2 \rangle_s} = \left[\frac{3k_B T}{m} Q^2 + \Omega_0^2 \right] \quad (\text{B.67})$$

2 次の振動数モーメント

$$\omega_0^2(Q) = \langle \bar{\omega}_Q^2 \rangle = \frac{k_B T}{m S(Q)} Q^2 \quad (\text{B.68})$$

$$\omega_{s,0}^2(Q) = \langle \bar{\omega}_Q^2 \rangle_s = \frac{k_B T}{m} Q^2 \quad (\text{B.69})$$

$$(\text{B.70})$$

Einstein 振動数

Einstein 振動数 Ω_0 は結晶における Einstein 模型で定義されているものと同じように液体中における局在的な振動数を表す。理論的に Ω_0^2 は、二体ポテンシャル $\phi(r)$ を用いて次式のように記述される。

$$\Omega_0^2 = \frac{\rho}{3m} \int \nabla^2 \phi(r) g(r) \, d\mathbf{r} \quad (\text{B.71})$$

$$= \frac{4\pi n}{3m} \int_0^\infty dr \, r^2 g(r) \left[\phi''(r) + \frac{2\phi'(r)}{r} \right] \quad (\text{B.72})$$

規格化された 4 次の振動数モーメント

2 次の振動数モーメントが熱平均としての振動状態を与えるのに対し、4 次の振動数モーメントは、原子間ポテンシャルによる振動状態についてより詳細な情報をもたらす。4 次の振動数モーメントを 2 次の振動数モーメントで割ることによって得られる、規格化された 4 次の振動数モーメント $\omega_L^2(Q)$ は、(B.61) 式 から

$$\omega_L^2(Q) \equiv \frac{\langle \omega_Q^4 \rangle}{\langle \omega_Q^2 \rangle} \quad (\text{B.73})$$

$$= \frac{3k_B T}{m} + \Omega_0^2 - \Omega_Q^2 \quad (\text{B.74})$$

$$\simeq \frac{3k_B T}{m} Q^2 + \Omega_0^2 [1 - j_0(Qr_0) + 2j_2(Qr_0)] \quad (\text{B.75})$$

ここで、(B.74) 式の Ω_Q^2 は、次式で表される^{e)}。

$$\Omega_Q^2 = \frac{n}{m} \int d\mathbf{r} \frac{\partial^2 V(r)}{\partial z^2} \exp(-iQz) g(r) \quad (\text{B.76})$$

$$= \frac{4\pi n}{3m} \int_0^\infty dr \, g(r) r^2 \left[\phi''(r) [j_0(Qr) - 2j_2(Qr)] + \frac{2\phi'(r)}{r} [j_0(Qr) + j_2(Qr)] \right] \quad (\text{B.77})$$

干渉性と非干渉性は、それぞれ次式で表される。

Coherent

$$\omega_L^2(Q) = \frac{3k_B T}{m} + \Omega_0^2 - \Omega_Q^2 \quad (\text{B.78})$$

Inoherent

$$\omega_L^2(Q) \equiv \frac{\langle \omega^4 \rangle_s}{\langle \omega^2 \rangle_s} = \frac{3k_B T}{m} + \Omega_0^2 \quad (\text{B.79})$$

^{e)} $j_0(x)$ 、 $j_2(x)$ は、0 次、2 次の 球 Bessel 関数で、 $j_0(x) = \sin(x)/x$ 、 $j_2(x) = 3/x^2 [\sin(x)/x - \cos(x)] - \sin(x)/x$

free particle limit ($\phi(r) \equiv 0$)

自由粒子極限 ($\phi(r) \equiv 0$) の場合、4 次の振動数モーメントと縦流速密度相関関数 (時間、振動数表示) は、それぞれ次式で表される。

$$\langle \bar{\omega}_Q^4 \rangle_s = 3 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 Q^4 = 3 \langle \bar{\omega}_Q^2 \rangle_s^2 \quad (\text{B.80})$$

$$J_\ell(Q, t) = \frac{k_B T}{m} \left(1 - \frac{k_B T}{m} Q^2 t^2 \right) \exp \left(-\frac{k_B T}{m} Q^2 t^2 \right) \quad (\text{B.81})$$

$$\tilde{J}_\ell(Q, \omega) = \left(\frac{k_B T}{2\pi m Q^2} \right)^{1/2} \frac{\omega^2}{Q^3} \exp \left(-\frac{m \omega^2}{2k_B T Q^2} \right) \quad (\text{B.82})$$

$\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ は $\omega = \pm(2k_B T/m)^{1/2} Q$ においてピーク値をとる。 (ω, Q) 分散関係の特性エネルギーとして $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ のピーク振動数選ぶと、高 Q 極限における分散関係は、 $\omega_p = (2k_B T/m)^{1/2} Q = \sqrt{2} v_0 Q$ に漸近する。ここで v_0 は等温速度である。

small wave vector limit ($\Omega_Q \rightarrow \Omega_0$)

低波数極限 (small Q limit) では、 $\Omega_Q \rightarrow \Omega_0$ となり、規格化された 4 次の振動数モーメントとその有効音速度は、それぞれ次式で表される。

$$\omega_L^2(Q) = \frac{3k_B T}{m} Q^2 + \frac{n}{2m} \int d\mathbf{r} \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial z^2} z^2 g(r) Q^2 \quad (\text{B.83})$$

$$c_L(Q, \omega) = \frac{3k_B T}{m} + \frac{2\pi n}{15m} \int_0^\infty dr^4 \left[3\phi''(r) + \frac{2\phi'(r)}{r} \right] g(r) \quad (\text{B.84})$$

付 録C マクロスコピック（低波数）領域 のダイナミクス 流体力学

本項では、既存の流体力学体系である長波長極限のダイナミクスについてまとめる [1-3]。これは、次項において議論する一般化された流体力学的体系との対比をはかるためである。以下、流体力学的な理論体系から導かれる動的構造因子について説明をおこなう。

単原子液体は 5 つの保存量（粒子数、全運動量、全エネルギー）を伴っており、局所的な平衡状態はそれぞれ数密度 $n(\mathbf{r}, t)$ 、運動量密度 $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ （自由度 3）エネルギー密度 $\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ の 5 つの保存則によって特徴づけられる。

$$\dot{n}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{m} \nabla \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{C.1a})$$

$$\dot{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) + \nabla \sigma(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{C.1b})$$

$$\dot{\varepsilon}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}^e(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{C.1c})$$

(C.1) 式はそれぞれ、連続の式、Navier-Stokes 式、エネルギー輸送式をあらわす。

ここで、 $\sigma(\mathbf{r}, t)$ は運動量の流速密度(ストレステンソル)、 $\mathbf{J}^e(\mathbf{r}, t)$ はエネルギーの流速密度である。

$$\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = \delta_{\alpha\beta} P(\mathbf{r}, t) - \eta \left[\frac{\partial v_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial r_\beta} + \frac{\partial v_\beta(\mathbf{r}, t)}{\partial r_\alpha} \right] + \delta_{\alpha\beta} \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{C.2})$$

$$\mathbf{J}^e(\mathbf{r}, t) = (\varepsilon_0 + P_0) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \kappa \nabla T(\mathbf{r}, t) \quad (\text{C.3})$$

また、 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ は局所的な速度ベクトルで、平均速度ゼロとなる物理量であり、 $P(\mathbf{r}, t)$ は局所的な圧力、 $T(\mathbf{r}, t)$ は局所的な温度、 $\varepsilon_0 + P_0$ は平衡状態のエントロピー密度である。

揺動が 1 次以上大きくないとして次のように線形化する ($n(\mathbf{r}, t) = n_0 + \delta n(\mathbf{r}, t)$, $\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 + \delta \varepsilon(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t) = T_0 + \delta T(\mathbf{r}, t)$, $P(\mathbf{r}, t) = P_0 + \delta P(\mathbf{r}, t)$) ここで、 $n_0, \varepsilon_0, T_0, P_0$ は平衡状態の値で(平均値)、 $\delta n, \delta \varepsilon, \delta T, \delta P$ は平衡からずれたゆらぎの大きさをあらわす。これらの近似を用いると、(C.1) 式は (C.4) 式のように書き直される。

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + n_0 \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{C.4a})$$

$$n_0 \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \delta P(\mathbf{r}, t) + \eta \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) + \left(\zeta + \frac{1}{3} \eta \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)) \quad (\text{C.4b})$$

$$\frac{\partial \delta \varepsilon(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + (\varepsilon_0 + P_0) \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \lambda \nabla^2 \delta T(\mathbf{r}, t) \quad (\text{C.4c})$$

$\delta n, \delta P$ が独立であるとするように書ける。

$$\delta P(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \delta n(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_n \delta T(\mathbf{r}, t) \quad (\text{C.5})$$

$$\delta s(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial s}{\partial n} \right)_T \delta n(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_n \delta T(\mathbf{r}, t) \quad (\text{C.6})$$

また、熱力学の関係式から次の関係が得られる。

$$\gamma \equiv c_P/c_V \equiv \chi_T/\chi_s \quad (\text{C.7})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \equiv c_s^2 = c_0^2/\gamma \quad (\text{C.8})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_n = n_0 c_0^2 \alpha_p / \gamma \quad (\text{C.9})$$

$$\alpha_p = -\frac{1}{n_0} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P \quad (\text{C.10})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial n} \right)_T = -\frac{1}{n_0^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_n \quad (\text{C.11})$$

$$c_V = T_0 \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_n \quad (\text{C.12})$$

$$c_P = T_0 \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \quad (\text{C.13})$$

ここで、 γ : 比熱比、 c_P : 定圧比熱、 c_V : 定積比熱、 χ_T : 等温圧縮率、 χ_s : 断熱圧縮率、 c_s : 断熱音速、 c_0 : 等温音速、 n_0 : 数密度、 α_p : 熱膨張係数

以上から、線形化された流体力学方程式は次の 3 式にまとめることができる。

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{C.14a})$$

$$\frac{1}{n_0} \frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{c_T^2}{n_0} \nabla^2 \delta n(\mathbf{r}, t) + \alpha c_T^2 \nabla^2 \delta T(\mathbf{r}, t) - D_V \frac{1}{n_0} \nabla^2 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{C.14b})$$

$$\frac{\partial \delta T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \frac{(\gamma - 1)}{\alpha n_0} \frac{\partial \delta n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \gamma D_T \nabla^2 \delta T(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (\text{C.14c})$$

ここで、 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \equiv n_0 \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, $D_V \equiv (\eta_b + 4/3 \eta_s)/mn_0$ (longitudinal kinematic viscosity), $D_T \equiv \kappa/mn_0 c_p$ (thermal diffusivity) と定義する。 η_s : ずれ粘性 (shear viscosity), η_b : バルク粘性 (bulk viscosity), κ : 熱伝導度 (thermal conductivity) をあらわす。

散乱実験では波数-エネルギー空間での関数として得られる。そのため、流体力学方程式を (\mathbf{Q}, z) 空間で記述するため、空間 \mathbf{r} に対して Fourier 変換、時間 t に対して Laplace 変換し、行列の形でまとめると

$$\begin{pmatrix} \tilde{n}(\mathbf{Q}, z) \\ \tilde{\nu}(\mathbf{Q}, z) \\ \tilde{T}(\mathbf{Q}, z) \end{pmatrix} = \frac{1}{D(\mathbf{Q}, z)} \begin{pmatrix} (z + D_V Q^2)(z + \gamma D_T Q^2) & +c_s Q(\gamma - 1)/\gamma & -n_0(z + \gamma D_T Q^2) & \alpha n_0 c_s^2 Q^2/\gamma \\ c_s^2 Q^2/\gamma n_0(z + \gamma D_T Q^2) & z(z + \gamma D_T Q^2) & \alpha c_s^2 Q^2 z/\gamma & \\ -(\gamma - 1)c_s^2 Q^2/\alpha n_0 \gamma & -(\gamma - 1)z/\alpha & z(z + D_V Q^2) + c_s^2 Q^2/\gamma & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n(\mathbf{Q}, 0) \\ \nu(\mathbf{Q}, 0) \\ T(\mathbf{Q}, 0) \end{pmatrix} \quad (\text{C.15})$$

ここで、 $D(\mathbf{Q}, z)$ は、逆行列を導く際に現れる行列式で次式で表される。

$$D(\mathbf{Q}, z) = c_V/T_0(z - iD_T Q^2)(z + ic_s Q + \Gamma Q^2)(z - ic_s Q + \Gamma Q^2) \quad (\text{C.16})$$

平衡状態で流速密度、温度密度はゼロになるので、 $j(\mathbf{Q}, 0) = 0$, $T(\mathbf{Q}, 0) = 0$ となる。動的構造因子、つまり密度-密度相関関数は、流体力学的な枠組みの中では次式 (C.17) で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} &= \frac{1}{\pi} \frac{\text{Re} \tilde{F}(Q, z)}{S(Q)} \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Re} \langle n(\mathbf{Q}, 0) \tilde{n}(\mathbf{Q}, z = i\omega) \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{2D_T Q^2}{\omega^2 + (D_T Q^2)^2} \right. \\ &\quad + \frac{1}{2\gamma} \left(\frac{\Gamma Q^2}{(\omega + c_s Q)^2 + (\Gamma Q^2)^2} + \frac{\Gamma Q^2}{(\omega - c_s Q)^2 + (\Gamma Q^2)^2} \right) \\ &\quad \left. + \frac{b_s}{2\gamma} \left(\frac{\omega + c_s Q}{(\omega + c_s Q)^2 + (\Gamma Q^2)^2} + \frac{\omega + c_s Q}{(\omega - c_s Q)^2 + (\Gamma Q^2)^2} \right) \right] \quad (\text{C.17}) \end{aligned}$$

ここで、

$$c_s = (\gamma/nm\chi_T)^{1/2} = (\gamma k_B T/mS(0))^{1/2}: \text{断熱音速 (adiabatic sound velocity)} \quad (\text{C.18})$$

$$\Gamma = \frac{1}{2}[(\gamma - 1)D_T + D_V]: \text{音響的減衰係数 (acoustic attenuation coefficient)} \quad (\text{C.19})$$

$$b_s = [(\gamma - 1)\gamma D_T + \Gamma]/v_s \quad (\text{C.20})$$

(C.17) 式右辺第 1 項は、レイリー散乱とよばれ、 $\omega = 0$ の位置に現れる Lorentz 関数で表されエントロピーゆらぎに關与する。第 2 項は、 $\omega = \pm c_s Q$ の位置に現れる Lorentz 関数である。これは、音波の伝搬に相当する励起を表す。第 3 項は、 $\omega = \pm c_s Q$ の位置に現れる非対称 Lorentz 関数で、Brillouin ピークの中心をわずかに中心にシフトさせ、Lorentz 関数を非対称にする。この項は、通常、極く小さいかもしくは無視できる。

本項で述べた流体力学で記述できるのは、次 2 条件を満たすときに限られる。

1. 線形化 (一次の近似) された流体力学が妥当である。
2. Reyleigh 成分と Brillouin 成分がよく分離できる。つまり、 $\gamma D_T Q^2 \ll v_s Q$ および $\Gamma Q^2 \ll v_s Q$ が成り立つ。

中心の Reyleigh 散乱と 2 つの Brillouin 散乱の積分強度 $I_R, 2I_B$ は、

$$I_R = n_0 k_B T \chi_T (1 - 1/\gamma) \quad (\text{C.21})$$

$$2I_B = n_0 k_B T \chi_T (1/\gamma) \quad (\text{C.22})$$

Reyleigh 成分と Brillouin 成分の強度比は Landau-Placzek 比とよばれ、次式のように比熱比の 1 からのずれの大きさをあらわし、ゆらぎの大きさをあらわすパラメータである。

$$\frac{I_R}{2I_B} = \gamma - 1 \quad (\text{C.23})$$

全積分強度 I は、次の関係で表される。

$$I = I_R + 2I_B = n_0^2 k_B T \chi_T = S(0) \quad (\text{C.24})$$

また、このときの規格化された中間相関関数 $F(Q, t)/S(Q, 0)$ は、次式で表される。

$$\begin{aligned} F(Q, t)/S(Q, 0) = & \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \exp(-Q^2 D_T |t|) + \frac{1}{\gamma} \exp(-Q^2 \Gamma |t|) \cos(v_s Q |t|) \\ & + \frac{1}{\gamma} b_s \exp(-Q^2 \Gamma |t|) \sin(v_s Q |t|) \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

参考文献

- [1] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics*. Dover Publications, New York, 2000.
- [2] L. E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics - 2nd ed.*. Wiley, New York, 1998
- [3] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical Physics*, Addison-Wesley, 1969

付 録D メソスコピック領域のダイナミクス 一般化された流体力学

通常の流体力学 (hydrodynamics) が扱うのはマクロスコピックなダイナミクスであり、X 線や中性子線によって観測される (Q, ω) 領域に比べて波数 Q も振動数 ω も極く小さい領域である。ミクロダイナミクス (micro dynamics) が関わる領域では、流体力学で得られる輸送係数に空間依存性 (波数依存性) をもたせ、流体力学を一般化 (generalized hydrodynamics) し、拡張させて議論する方法があるが、これは 1 つのアプローチの手段である [1, 2]。

ブラウン運動の説明に成功した Langevin 方程式には、抵抗を表す力と、ゆらぎを引き起こす駆動力がある。ゆらぎの時間相関関数はデルタ関数であると仮定しているため、ゆらぎには記憶がないことになる。しかし、一般には、ゆらぎに記憶をもたせて考えることが可能であり、その方向で Langevin 方程式を拡張したのが 森 Zwanzig 公式である。つまり、森 Zwanzig の理論は、運動方程式から出発してすべての駆動力からゆらぎを原理的に抽出する理論体系である。この手法では、注目する物理量の時間相関関数が、ゆらぎの時間相関関数を用いて表現できる。まず、動的変数 $A(t)$ の Liouville 方程式から出発する。

$$\frac{dA(t)}{dt} = \{A(t), \mathcal{H}\} \equiv i \mathcal{L} A(t) \quad (D.1)$$

ここで、 $\{, \}$ は Poisson 括弧を表す^{a)}。上式の積分表示は、次式となる。

$$A(t) = \exp(i \mathcal{L} t) A \quad (D.2)$$

ここで、演算子 $\exp(i \mathcal{L} t)$ は^{b)}、系の動的変数 A に対する時間発展演を意味する。また、平衡状態を便宜上 $A(t) = A(0)$ ととる。

$$\frac{dA(t)}{dt} = i \Omega \cdot A(t) - \int_0^t d\tau K(\tau) \cdot A(t - \tau) + f(t) \quad (D.3)$$

これは、Brown 運動の理論を任意のマクロ変数 $A(t)$ に拡張したもので Langevin 方程式を一般化した構造をもち、森方程式とよばれる。(D.3) 式 第 1 項は、集団的な可逆的振動をあらわし、 Ω は振動数行列とよばれる。第 2 項は、記憶を伴う散逸項に対応し、第 3

^{a)} 動力学を決定する運動方程式は、古典系なら Poisson 括弧、量子系なら Poisson 括弧を交換子で置き換える ($\{, \} \rightarrow \frac{i}{\hbar} [,]$) ことにより記述される。

^{b)} N 粒子 (原子) のアンサンブルを伴う Liouville 演算子は、 $\mathcal{L} = \sum_i^N \left\{ v_i \cdot \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial}{\partial v_i} \right\}$ であり、ここで、 m_i は粒子 i の質量、 ϕ_{ij} は粒子 i と j の間に働く二体ポテンシャルである。

項は、補空間に正射影された時間変化を表し、揺動力 (fluctuating force) とよばれる。ここで、次式で表される $K(t)$ を考える。

$$K(t) = (f, f(t)) \cdot (A, A)^{-1} \quad (D.4)$$

$K(t)$ は、記憶関数行列 (memory function matrix) とよばれ、ランダム力の時間相関 $(f, f(t))$ に対する情報^{c)}を与える。ここで、 $K(t)$ は物理変数の配列 A の大きさ (A, A) で規格化された値である。

$$\frac{d\mathbf{f}(t)}{dt} = i(1 - \mathcal{P})\mathcal{L}\mathbf{f}(t) \quad (D.5)$$

$$\mathbf{f}(t) = \exp\left[i(1 - \mathcal{P})\mathcal{L}t\right] i(1 - \mathcal{P})\mathcal{L}A \quad (D.6)$$

$\mathbf{f}(t)$ の一般化された Langevin 方程式

$$\frac{d\mathbf{f}(t)}{dt} = i\Omega^{(1)} \cdot \mathbf{f}(t) - \int_0^t d\tau K^{(1)}(\tau) \cdot \mathbf{f}(t - \tau) + \mathbf{f}^{(1)}(t) \quad (D.7)$$

$$i\Omega^{(1)} \equiv (\mathbf{f}, i\mathcal{L}^{(1)}\mathbf{f}) \cdot (\mathbf{f}, \mathbf{f})^{-1}$$

$$\mathbf{f}^{(1)}(t) \equiv \exp\left[i(1 - \mathcal{P}^{(1)})\mathcal{L}^{(1)}t\right] i(1 - \mathcal{P}^{(1)})\mathcal{L}^{(1)}f(0) \quad (D.8)$$

$$K^{(1)}(t) \equiv (\mathbf{f}^{(1)}(0), \mathbf{f}^{(1)}(t)) \cdot (\mathbf{f}, \mathbf{f})^{-1}$$

ここで、 $\mathbf{f}^{(1)}(t)$ は \mathbf{f} と A に直交する。記憶関数行列は、次式のように表される

$$K(t) = (\mathbf{f}, \mathbf{f}(t)) \cdot (A, A)^{-1} \quad (D.9)$$

ここで、緩和関数方程式

$$\frac{dK(t)}{dt} = i\Omega^{(1)} \cdot K(t) - \int_0^t d\tau K^{(1)}(\tau) \cdot K(t - \tau) \quad (D.10)$$

両辺を Laplace 変換^{d)}すると、次式が得られる。

$$\tilde{K}(z) = \left[zI - i\Omega^{(1)} + \tilde{K}^{(1)}(z) \right]^{-1} \cdot K(0) \quad (D.11)$$

^{c)}これは、揺動散逸定理の一般化を意味する

^{d)}Laplace 変換の微分、コンボリューションの性質から

$$\mathcal{L}\{F'\} = z\mathcal{L}\{F(t)\} - F(0) = \tilde{F}(z) - F(0)$$

$$\mathcal{L}\left\{\int_{-\infty}^{\infty} F_1(t)F_2(t - \tau)d\tau\right\} = \tilde{F}_1(z)\tilde{F}_2(z)$$

これを連分数で表示すると、次のようになる。

$$\frac{\tilde{K}(z)}{\tilde{K}(0)} = \frac{1}{z - i\Omega^{(0)} + \frac{\Delta^{(1)}}{z - i\Omega^{(1)} + \frac{\Delta^{(2)}}{z - i\Omega^{(2)} + \dots}}} \quad (\text{D.12})$$

したがって、緩和関数行列のラプラス変換に対して無限鎖の連分数展開が得られ、この連分数の極 (pole) から集団運動の振動数や減衰定数を得ることができ、輸送係数を求めることが可能となる。また、ラプラス逆変換から、時間相関関数が得られる。

ここで、 $A(t)$ の時間自己相関関数 $C(t)$ を考える。

$$C(t) \equiv \langle A^*(0) A(t) \rangle = \langle A, A(t) \rangle \quad (\text{D.13})$$

$C(t)$ は、(D.14) 式の森方程式に従い、次式で表される。

$$\frac{dC(t)}{dt} = i \Omega \cdot C(t) - \int_0^t d\tau K(\tau) \cdot C(t - \tau) \quad (\text{D.14})$$

両辺を Laplace 変換することにより、次式が得られる。

$$z \tilde{C}(z) - C(0) = i \Omega \cdot \tilde{C}(z) - \tilde{K}(z) \cdot \tilde{C}(z) \quad (\text{D.15})$$

上式を整理すると次式が得られる。

$$\tilde{C}(z) = \left[z I - i \Omega + \tilde{K}(z) \right]^{-1} \cdot C(0) \quad (\text{D.16})$$

通常、時間発展はいくつかのカップリング変数^{e)}を伴うが、以後、簡単にするため、対象とする物理量の変数が 1 変数の場合を考える。

$$\frac{\tilde{C}(z)}{C(0)} = \left[z + \frac{\Delta^{(1)}}{z + \frac{\Delta^{(2)}}{z + \frac{\Delta^{(3)}}{z + \dots}}} \right]^{-1} \quad (\text{D.17})$$

ここで、 $\Omega_0, \Omega_1, \Omega_2, \dots$ は時間可逆対称性より消滅する。^{f)}

この連分数表記は、1 変数の場合によく適用される。

また、 $\Delta_1, \Delta_2, \dots$ は、以下の規格化された n 次の振動数モーメントで表される。

^{e)} 質量密度、運動量密度、エネルギー密度

^{f)} 定常状態では、相関関数のゆらぎのふるまいは、時間の原点の取り方によらない。よって、時間自己相関は、時間に関する偶関数で実数になる。 $C_{AA}(t) = C_{AA}^*(-t) = C_{AA}(-t)$
結果として、振動数領域でも ω に関する偶関数で実数となる。 $C_{AA}(\omega) = 1/\pi \int_0^\infty dt \cos(\omega t) C_{AA}(t) = C_{AA}(-\omega)$

$$\Delta_1 \equiv K(0) = \langle \omega^2 \rangle \quad (\text{D.18})$$

$$\Delta_2 \equiv K_1(0) = -\frac{\ddot{K}(0)}{K(0)} = \frac{\langle \omega^4 \rangle}{\langle \omega^2 \rangle} - \langle \omega^2 \rangle \quad (\text{D.19})$$

$$\Delta_3 \equiv K_2(0) = -\frac{\ddot{K}_1(0)}{K_1(0)} = \frac{1}{\Delta_2} \left[\frac{\langle \omega^6 \rangle}{\langle \omega^2 \rangle} - \left(\frac{\langle \omega^4 \rangle}{\langle \omega^2 \rangle} \right)^2 \right] \quad (\text{D.20})$$

⋮

$$\frac{C(\tilde{z})}{C(0)} = \left[z + \frac{\Delta_1}{z + \tilde{K}(z)} \right]^{-1} \quad (\text{D.21})$$

さらに、振動数スペクトル (エネルギースペクトル) は、次のように記述される^{g)}。

$$C(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re } \tilde{C}(z = i\omega) \quad (\text{D.22})$$

密度相関関数について考える場合は、物理変数 $A(t)$ は数密度 $n(Q, t)$ とで具体的に置き換える。 $C(t)$ は $A(t)$ の時間相関関数であるので、周知のように $\langle n^*(Q, 0) n(Q, t) \rangle \equiv F(Q, t)$ である。(D.14) 式の一変数の場合について、 $C(t)$ の代りに $F(Q, t)$ を用いると、 $F(Q, t)$ についての一般化された Langevin 方程式が導かれる。

$$\ddot{F}(Q, t) + \langle \omega_0^2(Q) \rangle F(Q, t) + \int_0^t K(Q, t-t') \dot{F}(Q, t') dt' = 0 \quad (\text{D.23})$$

この場合、(D.21) 式は次のように書くことができる。

$$\frac{\tilde{F}(Q, z)}{F(Q, 0)} = \left[z + \tilde{M}(Q, z) \right]^{-1} \quad (\text{D.24})$$

上式は、エネルギーで表示した規格化された密度 密度相関関数を表し、一般的には、規格化された動的構造因子 $\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)}$ として表記される。 $\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)}$ は、(D.25) 式のような関係をもつ。

$$\begin{aligned} \frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} &= \frac{1}{S(Q)} \int_0^\infty dt F(Q, t) e^{-z t} \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\frac{\tilde{F}(Q, z = i\omega)}{S(Q)} \right] \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[i \omega + \tilde{M}(Q, i\omega) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{D.25})$$

^{g)} $C_{AA}(t)$ のラプラス変換は、 $\tilde{C}_{AA}(z) = \int_0^\infty dt \exp(-zt) C_{AA}(t)$
振動数スペクトル (エネルギースペクトル) は、複素平面上の解析接続 [3] (虚軸近傍で) を行うことによって表され、 $C_{AA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \tilde{C}_{AA}(z = i\omega + \varepsilon)$ となる。
ここで、 $\varepsilon (> 0)$ はラプラス変換の被積分関数の収束 $\lim_{t \rightarrow \infty} \exp(-zt) = 0$ を保証する無限小の値である。
したがって、現実的に ε が重要になるのは、スペクトルが δ 関数的になる場合のみであり、一般的には次のように置くことができる。 $C_{AA}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \text{Re} \tilde{C}_{AA}(z = i\omega + \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \tilde{C}_{AA}(z = i\omega)$

ここで、記憶関数 $\tilde{M}(Q, z)$ は、一次の記憶関数 $\tilde{K}^{(1)}(Q, z)$ を用いて次式のように表される。

$$\tilde{M}(Q, z) = \omega_0^2 \left[z + \tilde{K}^{(1)}(Q, z) \right]^{-1} \quad (\text{D.26})$$

ここで、 $\tilde{K}^{(n)}(Q, z)$ は、 $\tilde{K}^{(n+1)}(Q, z)$ と次のような連分数の関係をもつ

$$\tilde{K}^{(n)}(Q, z) = K^{(n)}(Q, t=0) \left[z + \tilde{K}^{(n+1)}(Q, z) \right]^{-1} \quad (\text{D.27})$$

つまり、一次の記憶関数は二次の記憶関数を用いて、二次の記憶関数は三次の記憶関数を用いて、 \dots 、 $n+1$ 次は n 次の記憶関数を用いて過去の履歴を遡って記憶が記述される。最終的に、記憶関数を含んだ一般化 Langevin 方程式により、無限次数の連分数展開 (Mori-Zwanzig formalism) の形で動的構造因子を記述できる。次数が増えると、パラメータの数が増え、高い次数でのパラメータの物理的意味が曖昧になる。このため、実験データと比較する際には、一般に連分数を適当な次数で打ち切る方法がとられる。この際、この打ち切りが無鎖の連分数の十分よい近似になっている必要がある。

二次の記憶関数 (3 極近似)^{h)} まで取り入れた動的構造因子は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} &= \frac{1}{\pi} \text{Re} \frac{\tilde{F}(Q, z = i\omega)}{S(Q)} \\ &= \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[i\omega + \frac{\langle \omega_0^2(Q) \rangle}{i\omega + \tilde{K}_L(Q, z = i\omega)} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{D.28})$$

ここで、 $\tilde{K}_L(Q, z = i\omega)$ は中間相関関数 $F(Q, t)$ の二次の記憶関数である (添字 L は、散乱実験で求まる縦 (longitudinal) 成分) を示す。

また、一般化された Langevin 方程式を用いた動的構造因子の別の表現として以下の 2 式 (D.29)、(D.30) 式のように記述可能なことが簡単な計算から確かめられる。

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{1}{\pi} \frac{\langle \omega_0^2(Q) \rangle}{\omega} \text{Im} \left[\omega^2 - \langle \omega_0^2(Q) \rangle - i\omega \tilde{K}_L(Q, \omega) \right]^{-1} \quad (\text{D.29})$$

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{\pi^{-1} \langle \omega_0^2(Q) \rangle \tilde{K}_L'(Q, \omega)}{\left[\omega^2 - \langle \omega_0^2(Q) \rangle - \omega \tilde{K}_L''(Q, \omega) \right]^2 + \left[\omega \tilde{K}_L'(Q, \omega) \right]^2} \quad (\text{D.30})$$

^{h)} 中間相関関数 $F(Q, t)$ の 3 極近似 (three-pole approximation)

$\tilde{F}(Q, z) = \int_0^\infty \exp(-zt) F(Q, t) dt$, $S(Q, \omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \Re F(Q, z = i\omega + \varepsilon)$

として、 $F(Q, t)$ の 3 極近似は、次の 3 通りの方法で記述される。

(a) 3 モード表記 $\frac{\tilde{F}(Q, z)}{S(Q)} = \sum_{j=-1}^{+1} \frac{A_j(Q)}{z + Z_j(Q)}$

(ここで、3 モード表記は、低 Q 領域で Rayleigh-Brillouin Triplet と同じ形を表し、1 つの heat-mode ($j=0$: Rayleigh ライン) と 2 つの sound-mode ($j = \pm 1$: Brillouin ライン) に対応する)

(b) 連分数表記 $\frac{\tilde{F}(Q, z)}{S(Q)} = \left[z + \frac{\Delta_1(Q)}{z + \tilde{K}(Q, z)} \right]^{-1}$

(c) 多項式比表記 $\frac{\tilde{F}(Q, z)}{S(Q)} = \frac{z^2 + A(Q)z + B(Q)}{Z^3 + C(Q)z^2 + D(Q)z + E(Q)}$

$$\tilde{K}_L(Q, \omega) = \tilde{K}'_L(Q, \omega) - i\tilde{K}''_L(Q, \omega) \quad (\text{D.31})$$

ここで、 $\tilde{K}'_L(Q, \omega)$, $\tilde{K}''_L(Q, \omega)$ は記憶関数 $\tilde{K}_L(Q, \omega)$ の実数部と虚数部で、それぞれ記憶の減衰項 (damping term) と 伝播項 (streaming term) に相当する。

このとき、縦流速密度相関関数 $\tilde{J}_\ell(Q, \omega)$ は、次のようにあらわされる。

$$\tilde{J}_\ell(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{(k_B T/m) \omega^2 \tilde{K}'_L(Q, \omega)}{\left[\omega^2 - \langle \omega_0^2(Q) \rangle - \omega \tilde{K}'_L(Q, \omega) \right]^2 + \left[\omega \tilde{K}''_L(Q, \omega) \right]^2} \quad (\text{D.32})$$

参考文献

- [1] U. Balcauni and M. Zoppi. *Dynamics of the Liquid State*. Oxford publications, Claredon, 1994
- [2] J. P. Boon and S. Yip. *Molecular Hydrodynamics*. McGraw-Hill, New York, 1980
- [3] George B. Arfken and Hans J. Weber. *MATHEMATICAL METHODS FOR PHYSICS, FIFTH EDITION*, Harcourt/Academic Press, 2001

付 録E 不規則系に用いられる様々な非弾性散乱モデル関数

粘弾性 (visco elastic) モデル

比熱比 $\gamma \sim 1$ で、エントロピーモードを基本的に考慮しないという考え方に立つ。仮にわずかにあったとしても粘弾性緩和の記憶に含めて考える。これは、記憶として1つの指数関数的減衰をとりいれたモデルであり、時間領域では、次のように表される。

$$K(Q, t) = \Delta_Q \exp(-t/\tau_Q) \quad (\text{E.1})$$

ここで、 Δ_Q は記憶関数の初期値で

$$\Delta_Q \equiv K(Q, t=0) = \frac{\langle \omega_Q^4 \rangle}{\langle \omega_Q^2 \rangle} - \langle \omega_Q^2 \rangle = \omega_L^2(Q) - \langle \omega_Q^2 \rangle \quad (\text{E.2})$$

振動数領域では、

$$\tilde{K}'(Q, \omega) = \Delta_Q \frac{1/\tau_Q}{\omega^2 + (1/\tau_Q)^2} \quad (\text{E.3})$$

$$\tilde{K}''(Q, \omega) = \Delta_Q \frac{\omega}{\omega^2 + (1/\tau_Q)^2} \quad (\text{E.4})$$

ここで、このモデルによる非弾性散乱スペクトルの形状は次式のような^{a)}。

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{\pi^{-1} \langle \omega_0^2 \rangle \Delta_Q / \tau_Q}{\omega^2 \left[\omega^2 - \langle \omega_0^2 \rangle - \Delta_Q \right]^2 + (1/\tau_Q)^2 \left[\omega^2 - \langle \omega_0^2 \rangle \right]^2} \quad (\text{E.5})$$

これは、 $\omega_L^2(Q)$ に依存したスペクトルの形をもち、次の2つの場合が考えられる。

1. スペクトルが $\omega = 0$ で中心ピークをもつ場合

$$\omega_L^2(Q) > \left[2 \langle \omega_0^2 \rangle \right]^{1/2} (1/\tau_Q) \quad (\text{E.6})$$

2. スペクトルが $\omega \neq 0$ に非弾性ピークをもつ場合

$$\omega_L^2(Q) > \sqrt{2} \left[2\omega_L^2(Q) - 3\langle \omega_0^2 \rangle - (1/\tau_Q)^2 \right]^{1/2} (1/\tau_Q) \quad (\text{E.7})$$

^{a)} ラプラス変換の関係式参照 . $\mathcal{L}[e^{-at}] = 1/(z+a)$

フォノンの励起エネルギー ω_p の Q 依存性については、

(a) $Q \ll Q_m$ の場合

$$\omega_p^2 \approx \langle \omega_0^2 \rangle \left[1 + \Delta_Q \tau_Q^2 \right] \quad (\text{E.8})$$

$$\Delta_Q : \text{Positive dispersion} (> 0) \quad (\text{E.9})$$

(b) $0 \ll Q < Q_m$ の場合

$$\omega_p^2 \approx \langle \omega_L(Q)^2 \rangle - \frac{1}{2} \left(1/\tau_Q \right)^2 \quad (\text{E.10})$$

$Q \rightarrow 0$ における C_L, v_T の関係は次式で与えられる。

$$\left(\frac{C_L}{v_T} \right) = \frac{\omega_L^2(Q)_{Q \rightarrow 0}}{\langle \omega_L(Q)^2 \rangle_{Q \rightarrow 0}} \approx \frac{3 \left[(k_B T/m) + (\Omega_0^2 r_0^2/10) \right]}{k_B T/m S(0)} \quad (\text{E.11})$$

(a) 低密度 \rightarrow 分子の第 1 項の効果 大

(b) 高密度 \rightarrow 分子の第 2 項の効果 大

(c) $S(0) \gg 1 \rightarrow$ 両極限の比 大

1つの熱拡散と 1つの粘弾性緩和を取り入れたモデル

時間表示の記憶関数は、(E.12) 式のように、現象論的に熱的緩和と粘弾性緩和それぞれ一つずつの指数関数減衰の和の形であらわされ、

$$K(Q, t) = \Delta_v \exp(-t/\tau_v) + (\gamma - 1) \langle \omega_0^2 \rangle \exp(-t/\tau_{th}) \quad (\text{E.12})$$

第 1 項が粘弾性緩和 (緩和時間 τ_v) であり、第 2 項が熱的緩和 (緩和時間 τ_{th}) を表す。ここで、

$$\Delta_v(Q) = [\omega_L^2 - \gamma \langle \omega_0^2 \rangle] \quad (\text{E.13})$$

は粘弾性過程における $t = 0$ の初期値をあらわす。

記憶時間全体に亘った動粘度 D_v の寄与は、現象論的に単純な指数関数緩和で仮定しているため、次のように緩和時間を用いて簡単な形に表される。

$$D_v(Q) = \Delta_v(Q)/Q^2 \int_0^\infty \exp(-t/\tau_v) dt = \Delta_v(Q) \tau_v/Q^2 \quad (\text{E.14})$$

また、動粘度 D_v は 粘度 η_t を密度 ρ で規格化したものとして定義されているので、マクロスコピックな関係式に対応する形として、次のように表すことができる。

$$\eta_t(Q) = D_v(Q) \rho \quad (\text{E.15})$$

また、 τ_{th} は、 $\tau_{th}(Q) = 1/(\gamma(Q)D_{th}(Q)Q^2)$ で定義され、 γ は比熱比、 $D_{th}(Q)$ は熱拡散係数である。

記憶関数の振動数表示は、次のようになる。

$$\tilde{K}(Q, z) = \Delta_v(Q) \frac{1}{z + (1/\tau_v)} + (\gamma - 1) \omega_0^2 \frac{1}{z + (1/\tau_{th})} \quad (\text{E.16})$$

このとき、実数部と虚数部はそれぞれ、

$$\tilde{K}'(Q, \omega) = \Delta_v(Q) \frac{(1/\tau_v)}{\omega^2 + (1/\tau_v)^2} + (\gamma - 1) \omega_0^2 \frac{(1/\tau_{th})}{\omega^2 + (1/\tau_{th})^2} \quad (\text{E.17})$$

$$\tilde{K}''(Q, \omega) = \Delta_v(Q) \frac{\omega}{\omega^2 + (1/\tau_v)^2} + (\gamma - 1) \omega_0^2 \frac{\omega}{\omega^2 + (1/\tau_{th})^2} \quad (\text{E.18})$$

この場合の動的構造因子は、(E.17)、(E.18) 式を (D.30) 式に代入することによって与えられる。

1つの熱拡散と2つの粘弾性緩和を取り入れたモデル

このモデルでは、時間表示の記憶関数は、次の形をとる。

$$K(Q, t) = \Delta_v(Q) \left[A(Q) e^{-t/\tau_\alpha(Q)} + (1 - A(Q)) e^{-t/\tau_\beta(Q)} \right] + (\gamma - 1) \langle \omega_0^2(Q) \rangle e^{-\gamma D_{th} Q^2} \quad (\text{E.19})$$

第1項が2つの構造緩和過程、第2項が1つの熱拡散過程に対応し、 τ_α 、 τ_β 、 τ_{th} はそれぞれの緩和時間を表す。ここで、 $\Delta_v(Q) = [\omega_L(Q)^2 - \gamma \langle \omega_0^2(Q) \rangle] \equiv D_v(Q) Q^2$ は全粘弾性過程の大きさ、 $A(Q)$ は2つの緩和過程の相対的な比重をあらわす。振動数で表示すれば、それぞれ次式のようになる。

$$\tilde{K}(Q, z) = \Delta_v(Q) \left[\frac{A(Q)}{z + (1/\tau_\alpha)} + \frac{1 - A(Q)}{z + (1/\tau_\beta)} \right] + (\gamma - 1) \omega_0^2(Q) \frac{1}{z + \gamma D_{th} Q^2} \quad (\text{E.20})$$

$$\tilde{K}'(Q, \omega) = \Delta_v(Q) \left[\frac{A(Q)(1/\tau_\alpha)}{\omega^2 + (1/\tau_\alpha)^2} + \frac{(1 - A(Q))(1/\tau_\beta)}{\omega^2 + (1/\tau_\beta)^2} \right] + (\gamma - 1) \omega_0^2(Q) \frac{\gamma D_{th} Q^2}{\omega^2 + (\gamma D_{th} Q^2)^2} \quad (\text{E.21})$$

$$\tilde{K}''(Q, \omega) = \Delta_v(Q) \left[\frac{A(Q)\omega}{\omega^2 + (1/\tau_\alpha)^2} + \frac{(1 - A(Q))\omega}{\omega^2 + (1/\tau_\beta)^2} \right] + (\gamma - 1) \omega_0^2(Q) \frac{\omega}{\omega^2 + (\gamma D_{th} Q^2)^2} \quad (\text{E.22})$$

この場合の動的構造因子は、(E.21)、(E.22) 式を (D.30) 式に代入することによって与えられる。

減衰調和振動 (DHO:Damped Harmonic Oscillator) モデル

$\gamma = 1$ 、つまりエントロピーゆらぎがないものとし、 $\omega \neq 0$ の集団的励起のみをあらわすモデルである。実際のデータ解析では $\omega = 0$ に中心をもつエントロピーモードと共に用いられる合が多い。励起エネルギーと ω_Q と減衰係数 Γ_Q の関係から次の3つの場合に分けられる。

1. $\omega_Q \gg \Gamma_Q$ の場合

揺動力自身の時間相関がほとんどない。つまり、対象とする時間に対して応答が瞬時的であり、記憶関数の減衰が極めて速い場合。このような記憶をもたない場合には記憶関数は δ 関数として表される。

$$K(Q, t) = 2\Gamma_Q \delta(t) \text{ すなわち } \tilde{K}(Q, \omega) = 2\Gamma_Q$$

また、 $\omega_0 \rightarrow \omega_0 + \Delta_Q = \omega_Q$ として一般性を考慮して拡張する。このとき関数は double-Lorentzian 形になり、次式で表せる。

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{\pi^{-1} \langle \omega_Q^2 \rangle 2 \Gamma_Q}{[\omega^2 - \langle \omega_Q^2 \rangle]^2 + [2\omega\Gamma_Q]^2} \quad (\text{E.23})$$

この関数は、輸送係数の Q 依存性を除けば流体力学モデルから導いた動的構造因子 (C.17) 式第 2 項 (エントロピーモードと減衰による音波モードの非対称関数を除いた関数形) と同等である。

2. $\omega_Q \leq \Gamma_Q$ の場合

関数は 非対称な double-Lorentzian 形よりなる。時間表示の記憶関数は、瞬間的な応答と時間に逆比例して減少する記憶をもつ。時間表示、エネルギー表示した関数系はそれぞれ、次のようになる。

$$K(Q, t) = 2\Gamma_Q \delta(t) - 2\Gamma_Q t, \quad \tilde{K}(Q, \omega) = 2\Gamma_Q - i2\Gamma_Q/\omega$$

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{\pi^{-1} \langle \omega_Q^2 \rangle 2 \Gamma_Q}{[\omega^2 - \langle \omega_Q^2 \rangle - \Gamma_Q^2]^2 + [2\omega\Gamma_Q]^2} \quad (\text{E.24})$$

$$= \frac{\pi^{-1} \langle \omega_Q^2 \rangle 2 \Gamma_Q}{[\omega^2 - \Omega_Q^2]^2 + [2\omega\Gamma_Q]^2} \quad (\text{E.25})$$

この関数は、輸送係数の Q 依存性を除けば流体力学モデルから導いた動的構造因子 (C.17) 式のエントロピーモードを除いた第 2、3 項と同等である。

3. $\omega_Q \ll \Gamma_Q$ の場合

関数は過剰減衰し、ピークが 1 つの Single-Lorentz 形に似た関数形をとる。

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{\pi^{-1} \langle \omega_0^2 \rangle 2 \Gamma_Q}{\omega^2 + [2\Gamma_Q]^2} \quad (\text{E.26})$$

最後に、DHO 関数、流速密度相関関数および中間相関関数の形状変化を Fig.E.1 にまとめておく。

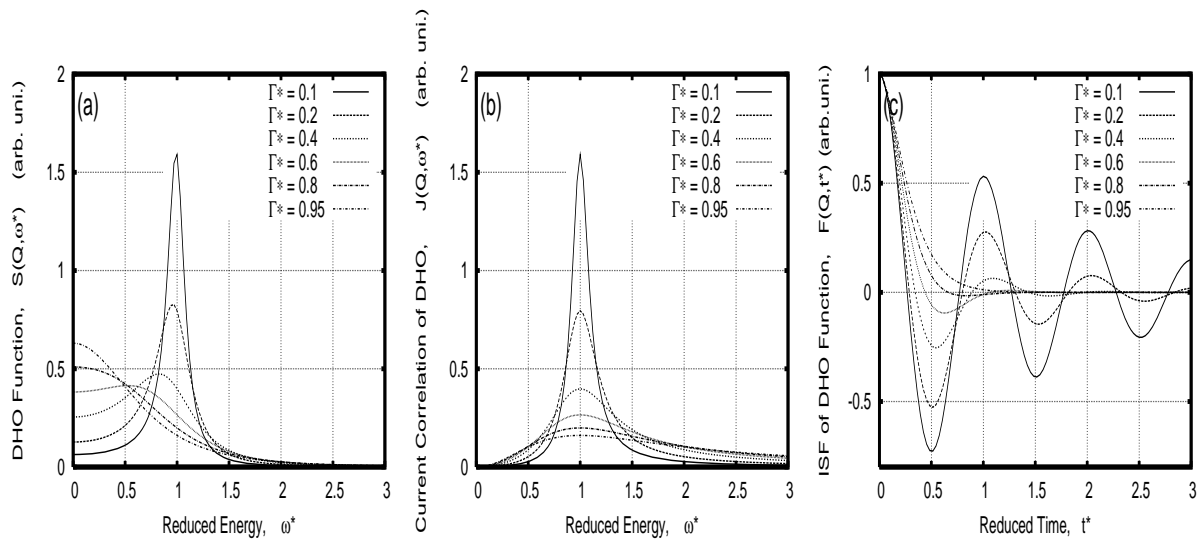


Fig. E.1 (a) DHO 関数とその (b) 流速密度相関関数の形状と (c) 中間相関関数

換算エネルギー $\omega^* = \omega/\Omega$ 、換算ダンピング係数 $\Gamma^* = \Gamma/\Omega$ で表示した．縦軸は任意スケール．励起エネルギーに対してダンピング係数が大きくなると、DHO 関数の曲線はより非対称的になり、ピーク位置は見掛け低エネルギー側にシフトする．ダンピング係数が励起エネルギーに近づくと、ピークは無くなり、エネルギーゼロを中心とした単一のローレンツ関数に近づく．流速密度相関関数でみるといずれも相関ピークは $\omega^* = 1$ に位置することが分かる．励起エネルギーに対してダンピング係数が大きくなるにつれピーク幅は広がる．中間相関関数では、集団励起のダンピング係数が増すにつれて振動振幅が減少し位相がシフトする．

高波数領域のダイナミクス (個別的、一粒子運動学)

Maxwell-Boltzman 分布より、

$$G_s(\mathbf{r}, t) \propto \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m r^2/t^2\right) \quad (\text{E.27})$$

規格化の条件 $\int G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1$ を与えることにより、下記の諸式が導かれる。

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\beta m}{2\pi t^2}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m r^2/t^2\right) \quad (\text{E.28})$$

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \int d\mathbf{r} dt G_s(\mathbf{r}, t) \exp^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (\text{E.29})$$

$$= \left(\frac{\beta m}{2\pi Q^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m \omega^2/Q^2\right) \quad (\text{E.30})$$

入射X線は反跳エネルギー分 ($\hbar\omega_R = \hbar^2 Q^2/2m$) だけ余分にエネルギーを要する。このため、観測されるスペクトルは $\hbar\omega_R$ だけずれた箇所にスペクトルの重心をとる。

最終的に、高波数極限における粒子の個別的運動は、理論的に次式で与えられる。

$$\frac{S(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{S_s(Q, \omega)}{S(Q)} = \frac{1}{Q} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{m}{2k_B T Q^2} \left(\omega - \frac{\hbar Q^2}{2m}\right)^2\right] \quad (\text{E.31})$$

付 録F エネルギー変換表

以下に、本論文でよく利用したエネルギー単位の変換表を記す。

Table F.1 エネルギー変換表

	ε (meV)	f (ps ⁻¹)	ω (rad ps ⁻¹)	T (K)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	E (J)
ε (meV)	1	2.41799×10^{-1}	1.51927	1.16044×10^1	8.06554	1.60218×10^{-22}
f (ps ⁻¹)	4.13567	1	6.28319	4.79922×10^1	3.33564×10^1	6.62608×10^{-22}
ω (rad ps ⁻¹)	6.58212×10^{-1}	1.59155×10^{-1}	1	7.63819	5.30884	1.05457×10^{-22}
T (K)	8.61739×10^{-2}	2.08367×10^{-2}	1.30921×10^{-1}	1	6.95039×10^{-1}	1.38066×10^{-23}
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	1.23984×10^{-1}	2.99792×10^{-2}	1.88365×10^{-1}	1.43877	1	1.98645×10^{-23}
E (J)	6.24151×10^{21}	1.50919×10^{21}	9.48251×10^{21}	7.24292×10^{22}	5.03411×10^{22}	1

エネルギー ε 、 E 、温度 T 、振動数 f 、角振動数 ω ($= 2\pi f$)、波数 $\bar{\nu}$ の変換は、次の基本物理定数 [1–3] を用いた。

- 素電荷 $e = 1.60218 \times 10^{-19}$ A·s
- ボルツマン定数 $k_B = 1.38066 \times 10^{-23}$ JK⁻¹
- 光速 $c = 2.99792 \times 10^8$ ms⁻¹
- プランク定数 $h = 6.62608 \times 10^{-34}$ Js

参考文献

- [1] E.R. Cohen and B.N Taylor, Rev. Mod. Phys. 59, 1121 (1987)
- [2] B.N Taylor and E.R. Cohen, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 95, 497 (1990)
- [3] E.R. Cohen and B.N Taylor, Phys. Today, 46(8) part2, BG9 (1993)

謝辞

本稿は多くの方々からのご支援・ご指導を賜り、無事完成することができました。これまでお世話になった全ての方々に心より謝意を表します。

博士論文をまとめるにあたり、終始御指導と御助言を賜りました京都大学大学院工学研究科の田村剛三郎教授に心から感謝いたします。本論文をまとめるにあたってに適切な御助言と御指導を賜りました広島大学大学院総合科学研究科の乾雅祝准教授に心から感謝いたします。独立行政法人理化学研究所放射光科学総合研究センター(兼財団法人高輝度光科学研究センター)のAlfred Baron 准主任研究員には常に懇切丁寧な御指導を賜り、また常に温かく見守り頂き、また本論文の完成に有益な御教示、御助言を賜りました。心より御礼申し上げます。

SPring-8 のX線非弾性散乱ビームライン立ちあげに参加する機会を与えていただきました独立行政法人理化学研究所放射光科学総合研究センターの石川哲也センター長に心から感謝いたします。高分解能X線分光素子および分光法について多くのことを習得する機会に恵まれました。また、石川X線干渉光学研究室の皆様には、様々な場面で御協力いただきました。ここに感謝の意を表します。

学位申請にあたって本学位論文の内見委員をお引き受けいただきました京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の田村剛三郎教授、酒井明教授、乾晴行教授、学力試問委員をお引き受けいただいた栗倉泰弘教授、田中功教授に心より御礼申し上げます。

実験の御協力をいただきました京都大学大学院工学研究科の松田和博助教には大変お世話になりました。深く感謝いたします。また、忙しい中、実験に御参加くださいました京都大学大学院工学研究科の田中克志准教授、広島大学大学院生物圏科学研究科に所属中であったMoynul Huq KAZI 博士、洪 新国博士に深く感謝いたします。京都大学大学院工学研究科卒業生の伊藤英之氏、伊藤有氏、佐藤江平氏、三船耕平氏、草刈美里氏、さらに広島大学大学院生物圏科学研究科卒業生の内藤愛雄氏には、長期間にわたる実験への協力、加えてサファイアセルの製作など研究をバックアップしていただきました。心より御礼申し上げます。

財団法人高輝度光科学研究センターの筒井智嗣博士には実験および、ビームラインの種々の仕事で大変お世話になりました。また、独立行政法人理化学研究所の田中良和博士には

ビームラインの立ちあげに際して大変お世話になりました。ここに、深く感謝申し上げます。

著者と共にビームラインの立ちあげに従事し、またX線光学素子について多くのことを御教示いただいた三輪大五氏に深く感謝の意を表すと共に、謹んで御冥福をお祈り致します。

結晶モノクロメーターの製作について、丁寧にご説明していただいた財団法人高輝度光科学研究センターの山崎裕史博士、八橋牧名博士、スプリングエイトサービスの清水康宏氏に深く御礼申し上げます。

本論文は、著者が学生時代から現在まで所属した独立行政法人理化学研究所の4つの研究員制度（技術研究生、ジュニア・リサーチ・アソシエイト、基礎特別研究員、協力研究員）の下でおこなわれました。研究環境を与えて頂き、また経済的に研究生活を支援していただきました同研究所に、深く感謝申し上げます。

石川X線干渉光学研究室秘書の梶原奈保子氏と久保晶子氏、バロン物質ダイナミクス研究室秘書の大塚智美氏には事務手続きで大変お世話になりました。御礼申し上げます。

精神的に励まし、支えてくれた妻と家族に心より感謝いたします。

最後に、お世話になった全ての方々に改めて心から感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。